





TRAITÉ

DE

CHIMIE GÉNÉRALE ÉLÉMENTAIRE.

PARIS. — IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
rue de Seine Saint-Germain, 10, près l'Institut.

TRAITÉ

DE

CHIMIE GÉNÉRALE

ÉLÉMENTAIRE.

LEÇONS PROFESSÉES A L'ÉCOLE CENTRALE DES ARTS ET MANUFACTURES;

PAR M. AUGUSTE CAHOURS,

Examinateur de sortie pour la Chimie à l'École impériale Polytechnique, Essayeur à la Monnaie de Paris, Chevalier de la Légion d'honneur, et des ordres de Saint-Maurice et Saint-Lazare, Membre de la Société Philomathique de Paris, de la Société Chimique de Londres, de l'Académie des Sciences et Belles-Lettres de Rouen, etc.

DEUXIEME ÉDITION.

TOME TROISIÈME,

ILLUSTRÉ DE 40 FIGURES SUR BOIS INTERCALÉES DANS LE TEXTE.



PARIS,

MALLET-BACHELIER, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE IMPÉRIALE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1860

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME TROISIÈME.

CHAPITRE QUARANTE-NEUVIÈME.

	Pages.
Différences apparentes qu'on observe entre les matières organiques et les substances minérales	1
Dérivation des substances organiques des binaires, tels que eau, acide carbonique, ammoniaque	3
Développement d'une graine aux dépens des éléments de l'atmosphère	6
Caractères physiques des substances organiques	10
Action de la chaleur	11
Action des réactifs	11
Principes de l'analyse immédiate	13
Analyse élémentaire. Dosage du carbone et de l'hydrogène	18
Dosage de l'azote	23
Dosage du chlore et du brome	27
Dosage du soufre	28
Détermination de l'équivalent d'une substance organique. Cas où elle est acide	28
Cas où elle est basique	30
Cas où elle est neutre	32
Densités de vapeur. Méthode de Gay-Lussac	33
Méthode de M. Dumas	34
Anomalies que présentent ces densités dans quelques cas particuliers	35

CHAPITRE CINQUANTIÈME.

Principes immédiats ternaires des végétaux	39
Cellulose	40
Examen chimique des bois	44
Altération spontanée. Moyens de préservation	47
Amidon	49
Propriétés physiques et chimiques	50

Pages.
Extraction de l'amidon.......... 54
Inuline.......... 55
Dextrine.......... 56
Gommes.......... 58
Principes gélatineux des fruits.......... 61
Formation des gelées végétales.......... 63

CHAPITRE CINQUANTE ET UNIÈME.

Matières sucrées.......... 65
Sucre de canne.......... 67
Combinaisons du sucre avec les bases.......... 70
Extraction du sucre.......... 72
Mélitose.......... 75
Mycose et tréhalose.......... 77
Mélézitose.......... 79
Glucose.......... 80
Lactose ou sucre de lait.......... 83
Sorbine.......... 84
Mannite.......... 86
Dulcose ou dulcite.......... 88
Phycite.......... 89
Quercite.......... 90
Pinite.......... 91
Glucosides. Salicine.......... 92
Populine.......... 94
Phlorizine.......... 95
Arbutine.......... 96
Esculine.......... 97

CHAPITRE CINQUANTE-DEUXIÈME.

Fermentation alcoolique.......... 99
Théorie de la fermentation alcoolique.......... 102
Hypothèses sur la nature des ferments.......... 105
Fermentation lactique et butyrique.......... 110

CHAPITRE CINQUANTE-TROISIÈME.

Alcool. Son extraction des liqueurs fermentées.......... 113
Préparation de l'alcool absolu.......... 116
Propriétés physiques et chimiques.......... 117

	Pages.
Détermination de la teneur en alcool d'un liquide alcoolique....	120
Action des acides sur l'alcool..........	125
Action de l'acide sulfurique. Acide sulfovinique..........	126
Acide iséthionique..........	128
Éther..........	129
Théorie de l'éthérification..........	132
Éther chlorhydrique. Chlorure d'éthyle..........	136
Bromure d'éthyle..........	139
Iodure d'éthyle..........	140
Cyanure d'éthyle..........	143
Sulfure d'éthyle..........	143
Sulfhydrate de sulfure d'éthyle. Mercaptan..........	144
Bisulfure d'éthyle..........	145
Séléniure d'éthyle..........	146
Tellurure d'éthyle..........	147
Éther azoteux (Azotite d'éthyle)..........	148
Éther azotique (Azotate d'éthyle)..........	149
Sulfite et sulfate d'éthyle..........	150
Acide éthylphosphoreux..........	150
Phosphates d'éthyle..........	151
Borates d'éthyle..........	152
Silicates d'éthyle..........	153
Acide carbovinique..........	154
Carbonate d'éthyle..........	155
Acide sulfocarbovinique ou xanthique..........	156
Bioxysulfocarbonate d'éthyle..........	157
Éther sulfocarbonique..........	158
Disulfocarbonate d'éthyle..........	159
Xanthogénamide..........	160
Cyanate d'éthyle..........	161
Cyanurate d'éthyle..........	163
Formiate d'éthyle..........	164
Acétate d'éthyle..........	165
Butyrate d'éthyle..........	166
Benzoate d'éthyle..........	167
Cuminate d'éthyle..........	168
Salicylate d'éthyle..........	168
Oxalate d'éthyle..........	169
Succinate d'éthyle..........	172
Considérations générales sur les éthers simples et composés.....	173

Pages.

CHAPITRE CINQUANTE-QUATRIÈME.

Esprit-de-bois ou alcool méthylique........ 176
Étude de ses divers dérivés........ 180
Alcool propylique........ 199
Alcool butylique........ 200
Alcool amylique........ 203
Alcool caprylique........ 207
Alcool cétique........ 208
Alcool cérylique........ 209
Alcool mélissique........ 210
Considérations générales sur les alcools........ 211

CHAPITRE CINQUANTE-CINQUIÈME.

Alcoolides. Alcool acétylique........ 213
Alcool allylique et ses dérivés........ 214
Alcool menthique........ 218
Camphre de Bornéo ou bornéol........ 219
Alcool benzoïque........ 220
Alcool cuminique........ 221
Alcool anisique........ 222

CHAPITRE CINQUANTE-SIXIÈME.

Aldéhydes de la forme $C^{2m} H^{2m} O^2$........ 224
Aldéhyde vinique........ 225
Aldéhyde butyrique........ 231
Aldéhyde valérique........ 231
Aldéhyde œnanthylique........ 233
Aldéhyde rutique........ 234
Acroléine ou aldéhyde allylique de la forme $C^{2m} H^{2m-2} O^2$........ 236
Aldéhyde benzoïque. Aldéhydes de la forme $C^{2m} H^{2m-8} O^2$........ 238
Aldéhyde cuminique........ 243
Aldéhyde anisique........ 244
Aldéhyde salicylique........ 245
Furfurol ou aldéhyde mucique........ 248
Considérations générales sur les aldéhydes........ 249
Généralités sur les acétones........ 250

CHAPITRE CINQUANTE-SEPTIÈME.

	Pages.
Acides volatils dérivés des alcools de la forme $C^{2m}H^{2m+2}O^2$	254
Acide formique	255
Acide acétique	257
Acide propionique	273
Acide butyrique	274
Acide valérianique	276
Acide caproïque	278
Acide œnanthylique	279
Acide caprylique	280
Acide pélargonique	280
Acide rutique	281
Acide éthalique ou palmitique	281
Acide margarique	282
Acide stéarique	284
Acides volatils dérivés des alcools de la forme $C^{2m}H^{2m}O^2$	285
Acide acrylique	286
Acide angélique	287
Acide oléique	288
Acide élaïdique	290
Acides dérivés des alcools de la forme $C^{2m}H^{2m-2}O^2$	
Acides sorbique et parasorbique	291
Acides dérivés des alcools de la forme $C^{2m}H^{2m-6}O^2$	292
Acide benzoïque	293
Acide nitrobenzoïque	297
Acide binitrobenzoïque	297
Acide toluique	298
Acide cuminique	300
Acide cinnamique	301
Considérations sur les acides anhydres	301

CHAPITRE CINQUANTE-HUITIÈME.

Généralités sur les glycols	304
Glycol ordinaire	305
Action des hydracides sur le glycol. Éthers du glycol	309
Action des oxacides sur le glycol	310
Oxyde d'éthylène	315
Propylglycol	320
Butylglycol	322
Amylglycol	323

Pages.
Considérations générales sur les glycols.......... 324
Glycol benzoïque ou benzoglycol.......... 326

CHAPITRE CINQUANTE-NEUVIÈME.

Acides se rattachant aux glycols. Généralités.......... 327
Acides de la forme : $C^{2m}H^{2m}O^6$. Acide lactique.......... 328
Acide benzolactique.......... 333
Acide glycollique.......... 333
Acide homolactique.......... 334
Acide butyl-lactique.......... 334
Acides de la forme : $C^{2m}H^{2m-8}O^6$. Acide salicylique.......... 335
Acide phlorétique.......... 337
Acides bibasiques se rattachant aux glycols. Composés de la forme : $C^{2m}H^{2m-2}O^8$. Acide oxalique.......... 339
Acide succinique.......... 343
Acide adipique.......... 345
Acide pimélique.......... 346
Acide subérique.......... 347
Acide sébacique ou sébique.......... 349
Acides bibasiques. Dérivés des acides aromatiques. Composés de la forme : $C^{2m}H^{2m-10}O^8$.......... 350
Acide phtalique.......... 351

CHAPITRE SOIXANTIÈME.

Acides fixes se dédoublant en acides pyrogénés.......... 352
Acide malique.......... 353
Acide maléique.......... 357
Acide paramaléique.......... 358
Acide tartrique.......... 359
Acide tartrique anhydre.......... 363
Acide pyrotartrique.......... 363
Acide pyruvique.......... 364
Acide paratartrique ou racémique.......... 365
Acide citrique.......... 366
Acide aconitique.......... 370
Acide itaconique.......... 370
Acide citraconique.......... 371
Acide mésaconique.......... 372
Acide mucique.......... 373
Acide pyromucique.......... 374

	Pages.
Acide méconique	375
Acide coménique	377
Acide pyroméconique	377
Acide quinique	378
Quinone	379
Hydroquinone	380
Acide tannique ou tannin	381
Acide gallique	384
Acide pyrogallique	385

CHAPITRE SOIXANTE ET UNIÈME.

Généralités sur les corps gras neutres	387
Glycérine	389
Action des acides sur la glycérine	394
Action des hydracides. Chlorhydrines, etc	395
Action des acides oxygénés. Acide sulfoglycérique	397
Acide phosphoglycérique	398
Acétines	399
Butyrines	400
Valérines	402
Laurostéarine	402
Myristine	403
Palmitines	403
Margarines	404
Stéarines	405
Oléines	408
Benzoycines	409
Considérations sur la constitution des corps gras	410
Cétine	412
Fabrication des bougies	413
Généralités sur la fabrication des savons	416

CHAPITRE SOIXANTE-DEUXIÈME.

Alcalis organiques naturels; propriétés, préparation	420
Alcalis de l'opium. Morphine	425
Narcotine	426
Alcalis des quinquinas	428
Alcalis des strychnos	429
Alcalis des Solanées. Nicotine	429
Alcalis des Ombellifères. Conine	431

Pages.
Production artificielle d'alcalis organiques.......... 432
Méthode de Laurent.......... 433
Méthode de Zinin.......... 433
Méthode de M. Wurtz.......... 434
Méthode d'Hofmann.......... 435
Constitution des alcalis organiques volatils.......... 436
Étude de quelques alcalis en particulier. Éthylamine.......... 438
Diéthylamine.......... 439
Triéthylamine.......... 440
Méthylamine.......... 440
Propylamine.......... 441
Butylamine.......... 441
Amylamine.......... 442
Caprylamine.......... 443
Aniline.......... 443
Toluidine.......... 447
Xylidine.......... 448
Cumidine.......... 449
Combinaisons éthylées, méthylées, etc., correspondant à l'azoture hypothétique AzH^4.......... 451
Ammoniaques phosphorées et arséniées.......... 455
Phosphures de méthyle et d'éthyle.......... 455
Arséniures d'éthyle.......... 458
Alcalis de Fownes.......... 459
Alcalis oxygénés de M. Wurtz.......... 460
Bases ammoniacales polyatomiques.......... 462

CHAPITRE SOIXANTE-TROISIÈME.

Généralités sur les urées.......... 470
Urée normale.......... 472
Urées composées.......... 475
Urées éthyliques.......... 477
Urées phényliques.......... 479
Urées à base phosphorée.......... 480
Urées à radicaux d'acides.......... 481

CHAPITRE SOIXANTE-QUATRIÈME.

Généralités sur les huiles essentielles.......... 483
Modes d'extraction.......... 484
Classification des huiles essentielles.......... 489

Pages.
Premier groupe. Genre hydrocarbure, huiles de térébenthine, de citron, etc. 490
Essences oxygénées. Deuxième groupe. Genre alcool. 500
Camphre. 501
Matière solide extraite du Dryabanalops camphora. Camphre de Bornéo 503
Essence de cèdre 504
Troisième groupe. Genre aldéhyde. Essence d'amandes amères. 504
Essence de cannelle. 505
Essence de cumin 506
Essence de camomille 506
Quatrième groupe. Genre acide. Huile de girofle 507
Essences diverses. Essence de thym. Thymol 509
Essence de valériane 511
Essence d'anis 512
Acide anisique 515
Essences sulfurées 516
Résines 517
Vernis 519

CHAPITRE SOIXANTE-CINQUIÈME.

Carbures d'hydrogène. Premier groupe. Composés de la forme : $C^{2m}H^{2m+2}$ 521
Deuxième groupe. Composés de la forme : $C^{2m}H^{2m}$ 522
Troisième groupe. Composés de la forme : $C^{2m}H^{2m-2}$. Acétylène. 525
Quatrième groupe. Composés de la forme : $C^{2m}H^{2m-4}$ 526
Cinquième groupe. Composés de la forme : $C^{2m}H^{2m-6}$ 527
Benzine ou benzène 528
Hydrate de phényle ou phénol 532
Toluène 535
Hydrate de crésyle 537
Xylène 538
Cumène 539
Mésitylène 540
Cymène 541
Sixième groupe. Composés de la forme : $C^{2m}H^{2m-8}$. Cinnamène. 542
Septième groupe. Composés de la forme : $C^{2m}H^{2m-12}$. Naphtalène. 543
Huitième groupe. Composés de la forme : $C^{2m}H^{2m-16}$. Stilbène. 544
Radicaux alcooliques. Méthyle. Éthyle, etc 545
Allyle 548
Considérations générales sur les carbures d'hydrogène 549

CHAPITRE SOIXANTE-SIXIÈME.

Pages

Considérations générales sur les radicaux organiques............ 552
Comment doit-on envisager la constitution de ces produits....... 556
Zinc-éthyle.. 565
Zinc-méthyle.. 568
Natriéthyle et kaliéthyle.............................. 569
Éthylure et méthylure de magnésium...................... 570
Éthylure et méthylure d'aluminium....................... 571
Stannures d'éthyle et de méthyle......................... 572
Considérations sur la constitution des stannéthyles............. 580
Éthylures et méthylures de plomb......................... 583
Éthylures et méthylures de mercure....................... 584
Arséniures de méthyle et d'éthyle......................... 587
Cacodyle... 588
Arsenmonométhyle.................................... 590
Arsentétraméthyle.................................... 592
Quintiméthylures d'arsenic et d'antimoine.................. 593
Antimoniures d'éthyle et de méthyle. Stibtriéthyle............ 596
Stibtriméthyle....................................... 597
Bismuth-éthyle...................................... 599

CHAPITRE SOIXANTE-SEPTIÈME.

Généralités sur les matières animales...................... 601
Principes immédiats azotés du sang, de l'œuf. Fibrine........... 603
Albumine... 606
Vitelline... 608
Caséine.. 609
Glutine.. 610
Légumine... 611
Amandine... 611
Tissus animaux. Chondrine. Gélatine....................... 612
Glycocolle ou sucre de gélatine........................... 615
Leucine.. 617
Considérations générales sur la constitution de ces composés..... 618
Principes immédiats de la bile. Acide taurocholique............. 620
Acide cholique....................................... 621
Acide hyocholique.................................... 623
Acide cholalique..................................... 623
Acide choloïdique.................................... 624
Taurine.. 624

Pages.
Cholestérine.... 625
Acide lithofellique.... 626
Principes immédiats de l'urine. Acide hippurique.... 627
Acide urique.... 630
Allantoïne.... 632
Alloxane, alloxantine, acide parabanique.... 633
Acide thionurique.... 636
Murexane. Murexide.... 637
Acide mésoxalique.... 639
Principes immédiats de la chair des animaux. Créatine.... 640
Créatinine.... 642
Sarcosine.... 643
Acide inosique.... 644

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME TROISIÈME ET DERNIER.

TRAITÉ

DE

CHIMIE GÉNÉRALE ÉLÉMENTAIRE.

CHAPITRE QUARANTE-NEUVIÈME.

GÉNÉRALITÉS.—ANALYSE IMMÉDIATE ET ÉLÉMENTAIRE.

Différences apparentes qu'on observe entre les matières organiques et les substances minérales. — Explication de ces différences. — Dérivation des substances organiques des binaires les plus simples, tels que l'eau, l'acide carbonique, l'ammoniaque. — Développement d'une graine aux dépens des éléments gazeux de l'atmosphère. — Caractères physiques des substances organiques. — Action de la chaleur, de l'électricité. — Action des réactifs. — Oxygène, chlore, brome, etc. — Action des bases, des acides. — Acides sulfurique, phosphorique, azotique. — Principes de l'analyse immédiate. — Analyse élémentaire. — Dosage du carbone, de l'hydrogène, de l'azote, du chlore, du brome, du soufre. — Détermination de l'équivalent d'une substance organique et établissement de sa formule chimique. — Cas où la substance est acide ou basique. — Détermination de l'équivalent d'une substance neutre lorsqu'elle est volatile. — Densités de vapeur. — Méthode de Gay-Lussac. — Méthode de M. Dumas. — Anomalies que présentent ces densités dans quelques cas particuliers.

GÉNÉRALITÉS SUR LES MATIÈRES ORGANIQUES.

§ 1028. Après vous avoir fait connaître les produits les plus importants qui résultent de l'union des métaux avec les métalloïdes ou de la combinaison des métalloïdes entre eux, il me reste à vous décrire d'une manière sommaire les principaux composés que nous fournit le règne organique, ainsi que ceux qu'on peut en faire dériver par l'action des réactifs. Mais avant d'aborder l'examen de ces corps

si nombreux, que j'aurai soin de grouper en séries afin de vous en faciliter l'étude, je m'efforcerai de vous faire saisir les relations étroites qu'on observe entre ces substances si variées et celles que nous avons étudiées précédemment, dont elles ne diffèrent qu'en ce que, renfermant un plus grand nombre d'atomes dans leur molécule, elles présentent une stabilité moindre et par suite une plus grande tendance à se transformer sous une foule d'influences en des produits plus simples. Cette mobilité, dont il est du reste facile de se rendre compte, imprime nécessairement à ces produits une physionomie particulière, qui leur donne quelque ressemblance avec les êtres organisés dont ils proviennent..

Il est temps aujourd'hui de renverser cette barrière établie par les anciens chimistes entre les composés de la nature minérale et ceux du règne organique, et d'effacer ces divisions de chimie minérale et de chimie organique qui ne présentent plus aucun sens, grâce aux progrès de la science moderne. En effet, si pour établir ces différences on a recours aux origines des corps, ne sera-t-il pas tout aussi rationnel de placer l'acide carbonique et l'ammoniaque parmi les matières organiques qu'au nombre des matières minérales? Ne vous ai-je pas en effet démontré que ces composés prennent aussi bien naissance dans la décomposition spontanée des produits du règne organique que par la combustion du charbon dans l'oxygène, ou par l'oxydation des métaux, soit au contact de l'air humide, soit par l'action de l'acide azotique étendu?

Si nous unissons deux corps simples doués d'affinités énergiques, molécule à molécule ou tout au moins dans des rapports peu compliqués, nous obtiendrons des composés qui présenteront toujours une très-grande résistance à la décomposition. Augmentons-nous le nombre des molécules élémentaires qui concourent à la formation du composé, cette stabilité décroîtra. Celle-ci deviendra bien moindre encore si nous faisons intervenir dans sa production un grand nombre de molécules élémentaires de substances diverses; les combinaisons sulfazotées de M. Fremy nous en offrent un exemple des plus saillants : celles-ci se scindent, en effet, sous l'influence des causes les plus légères pour se transformer en une série de produits de composition plus simple.

Toutes les fois qu'un composé renferme un petit nombre de molécules de corps doués d'affinités réciproques très-énergiques, ce-

lui-ci présente toujours une très-grande stabilité. Le composé renferme-t-il un grand nombre de molécules, les plus faibles influences en amèneront la destruction.

Entre les substances organiques de composition très-simple et les composés de la nature minérale, il existe donc la plus parfaite analogie; des ressemblances toutes semblables se manifestent entre les substances organisées dont l'équivalent est très-lourd et les composés très-complexes de la nature minérale; dans l'un et l'autre cas le produit présente une très-grande altérabilité.

§ 1029. Rien de plus facile aujourd'hui que d'établir par l'expérience l'existence de ces liens dont je vous parlais entre les substances qu'on extrait des minéraux et celles qu'on retire du monde organique. Ne pouvons-nous pas, en effet, faire dériver ces dernières des binaires les plus simples, tels que l'eau, l'acide carbonique et l'ammoniaque, substances que l'atmosphère renferme en quantités très-minimes, mais qui s'y trouvent néanmoins en quantités bien supérieures à la masse de matière animale et végétale qui se rencontre à la surface du globe. Je vais, du reste, essayer de vous faire saisir le passage de ces binaires à l'état de substances de plus en plus compliquées, grâce aux ingénieux procédés que les chimistes ont découverts et mis en œuvre depuis quelques années.

Projette-t-on un globule de potassium dans quelques centimètres cubes d'eau distillée, de l'hydrogène se dégage tumultueusement, tandis que le métal, prenant la place du gaz expulsé, donne naissance à la potasse caustique des arts, substance bien connue de tout le monde, et dont la constitution chimique, comparable à celle de l'eau présentant une égale simplicité, peut s'exprimer par la formule

$$\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O^2 \quad \text{parallèle à} \quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2.$$

Si nous faisons agir maintenant sur cet hydrate de potasse du chlorure de méthyle, qu'on peut considérer comme le premier produit de la substitution exercée par le chlore sur le gaz qui prend naissance au fond des eaux stagnantes par la décomposition spontanée des végétaux herbacés, bientôt le chlore satisfaisant son affinité pour le potassium, s'en empare, laissant à sa place le ré-

sidu C^2H^3 pour engendrer de l'esprit-de-bois, liqueur spiritueuse analogue à l'alcool, qui prend naissance dans la distillation du bois, et dont la composition peut être représentée par

$$\left.\begin{matrix} H \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} O^2 \quad \text{parallèle à} \quad \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O^2.$$

Remplace-t-on le chlorure de méthyle par l'éther chlorhydrique ordinaire, on obtient pareillement

$$\left.\begin{matrix} H \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} O^2 \quad \text{parallèle à} \quad \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O^2,$$

qui n'est autre que l'alcool ordinaire. La substitution d'un nouvel équivalent des résidus C^2H^3 et C^4H^5 au second équivalent de l'hydrogène de l'esprit-de-bois et de l'alcool engendrerait l'éther méthylique, et l'éther ordinaire, l'éther des pharmacies, substance familière à tout le monde.

On voit donc qu'on peut faire dériver de l'eau de la manière la plus simple les divers alcools et les éthers qui s'y rapportent. Il n'est pas plus difficile de faire dériver de cette substance le vinaigre (acide acétique), ainsi que les différents acides qui lui correspondent.

Remplace-t-on, en effet, dans l'eau l'un des deux équivalents d'hydrogène par le groupement ternaire acétyle, on obtient le composé

$$\left.\begin{matrix} H \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right\} O^2,$$

qui n'est autre que l'acide acétique, le vinaigre purifié. Si l'on substitue à l'acétyle les groupements homologues propionyle, butyryle, etc., on obtient les différents termes qui constituent la série des acides gras.

Ces composés, qu'on peut si facilement faire dériver de l'eau, peuvent se déduire non moins facilement de l'acide carbonique, ainsi qu'il résulte des belles et récentes recherches de M. Vanklyn. En effet, si l'on fait agir sur le *kaliméthyle*

$$C^2H^3K$$

un courant d'acide carbonique, la matière s'échauffe très-notable-

ment en produisant de l'acétate de potasse. On a dans ce cas

$$C^2\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\\O\end{matrix}\right. + C^2H^3K = C^2\left\{\begin{matrix}O\\O\\O\\C^2H^3\end{matrix}\right. KO.$$

La substitution du *kaliéthyle*, du *kalipropyle*, etc., permettrait d'obtenir de la même manière les acides propionique, butyrique, etc.

Remplace-t-on dans cet acide carbonique un second équivalent d'oxygène par du méthyle, ou l'un quelconque de ses homologues (éthyle, propyle, etc.), on obtient une série de composés qui constituent le groupe des acétones. Ainsi la plupart des corps oxygénés, les plus simples comme les plus complexes, peuvent dériver indifféremment de l'acide carbonique ou de la vapeur aqueuse à l'aide de ces doubles décompositions sur lesquelles j'ai précédemment attiré votre attention dans le chapitre trente-sixième.

Nous en pourrions dire autant à l'égard de l'ammoniaque, qui par l'échange successif de 1, de 2 ou des 3 équivalents d'hydrogène qu'elle renferme, engendre des composés entièrement analogues, doués de fonctions chimiques exactement semblables, qu'on peut produire à l'infini, pour ainsi dire, et qui représentent de la manière la plus exacte les propriétés fondamentales de l'ammoniaque. Tous les alcalis artificiels, toutes les amides acides ou neutres, etc., sont le résultat de semblables substitutions.

En substituant à l'hydrogène de l'ammoniaque ou de l'eau, à l'oxygène de l'acide carbonique, des groupements convenablement appropriés, nul doute qu'on ne s'élève à la formation de produits plus complexes, tels que les acides tartrique, citrique, tannique, etc., le sucre, la salicine, la morphine, la quinine, etc. Il n'en est plus de même en ce qui concerne la production des substances organisées, telles que la cellulose, la fibrine, etc., qui constituent les tissus des animaux et des plantes. Pour atteindre ce but, il faudra nécessairement chercher à mettre en harmonie nos moyens d'action avec ceux dont la nature dispose, et que dans notre ignorance nous désignons sous le nom de *force vitale*.

De ce que nous avons donné naissance à l'acide acétique par l'action réciproque du chlorure d'acétyle et de l'eau, pouvons-nous

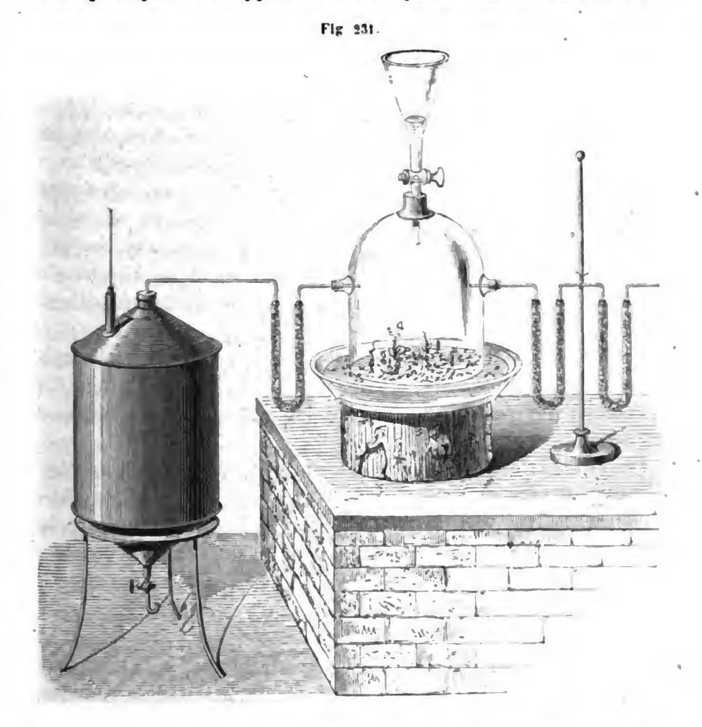
raisonnablement conclure que nous connaissons la constitution véritable de ce composé? Non évidemment; car nous pouvons le faire dériver tout aussi facilement de l'acide carbonique par l'action du kaliméthyle, et peut-être découvrira-t-on plus tard quelque autre procédé de formation tout aussi simple, duquel son auteur pourrait également déduire un autre mode de constitution qui paraîtrait tout aussi raisonnable. La production artificielle d'un corps à l'aide de certains réactifs n'implique pas comme conséquence nécessaire la connaissance du mode de groupement des éléments qui le constituent. Tout ce que nous pouvons dire, c'est que les termes correspondants de la série, dont le composé que nous considérons fait partie, éprouvant de la part des réactifs des métamorphoses analogues et donnant naissance à des réactions exactement semblables, doivent avoir une constitution entièrement comparable, et que s'il nous était donné de pouvoir découvrir celle de l'un des termes de ce groupe, celle des autres s'en déduirait nécessairement. Quant à présent, loin de considérer nos formules comme rationnelles, ou représentant la constitution nécessaire des corps, il faut n'y voir, ainsi que M. Chevreul l'a si bien établi, que des équivalences qui nous permettent de prévoir les métamorphoses qui doivent naître de certains contacts, et provoquer des expériences qui tendent à étendre nos connaissances.

§ 1030. Je me suis efforcé dans les pages qui précèdent de vous faire comprendre comment on peut, à l'aide d'expériences très-simples, rattacher aux binaires qui vous sont le mieux connus les composés les plus compliqués. Je vais maintenant vous démontrer comment, avec les mêmes binaires, les végétaux créent ces substances complexes, qui jouent un rôle si considérable dans l'alimentation de l'homme et des animaux, et dont les arts tirent un parti si précieux.

Le développement d'une graine quelconque dans un sol artificiel entièrement privé de substance organique, au milieu d'une atmosphère ne renfermant que de l'oxygène, de l'azote, de l'acide carbonique, de la vapeur aqueuse et des traces d'ammoniaque, ainsi que le constatent les expériences si curieuses de M. Boussingault (*fig.* 231), ne démontre-t-il pas jusqu'à la plus parfaite évidence que les produits variés qui se sont formés dans les phases successives de sa vie, ont pris naissance aux dépens de ces binaires

si simples qui l'enveloppent de toutes parts. Les éléments inorga-

Fig 231.



niques répandus dans cette atmosphère artificielle, au milieu de laquelle s'est développée la graine, et disséminés dans ce sol qui lui sert de support, ont donc suffi pour amener successivement sa germination, la formation de ses organes foliacés, sa floraison et finalement sa fructification.

Ainsi l'acide carbonique abandonnant du carbone, l'eau de l'hydrogène, et l'ammoniaque de l'azote, on comprend comment ces éléments à l'état naissant sont devenus susceptibles d'engendrer ces produits variés à la formation desquels nous assistons chaque jour, sans avoir pu jusqu'à présent en découvrir le mécanisme. Mais, quoi qu'il en soit, les travaux si remarquables de physiologie

végétale exécutés depuis trente ans à peine prouvent de la manière la plus évidente que les végétaux servent d'intermédiaire entre l'atmosphère au milieu de laquelle vivent les animaux, et ces animaux eux-mêmes, en créant cette masse de matière organisée qui sert à leur nutrition.

Il ne faudrait pas croire néanmoins que la plante joue constamment le rôle d'un appareil réducteur destiné à créer des substances plus ou moins complexes à certaines époques de son développement; il est quelques-uns de ses organes qui jouent un rôle précisément inverse : la plante se fait alors, à la manière de l'animal, appareil de combustion, elle brûle du carbone et de l'hydrogène en développant la chaleur nécessaire à l'accomplissement de certaines fonctions.

§ 1031. Il résulte évidemment de ce qui précède, que les substances organiques ne doivent renfermer dans leur plus grand état de complexité que du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote.

Ces quatre éléments constituent, en effet, la presque totalité de ces substances; à côté d'eux viennent se placer, toutefois, de faibles quantités de matières minérales, dont la nature varie avec les espèces, mais qui paraissent liées de la manière la plus étroite à leur existence, et restent sous forme de cendres lorsqu'on brûle la matière organique au contact de l'air.

§ 1032. Nous sommes encore dans une ignorance absolue sur les moyens que la nature met en jeu pour engendrer, sous l'influence de quelques matières inorganiques, la gomme, le sucre, l'amidon, la fibre ligneuse, la graisse et les matériaux si complexes du sang et de la matière cérébrale.

Malgré tous les efforts qu'on a tentés jusqu'à présent, on ne connaît la vie que par ses effets; quant à la cause, elle nous échappe complétement, et nous échappera peut-être toujours.

A ce problème si complexe, vient s'en ajouter un autre qui ne présente pas moins de complexité : c'est celui de l'individualité. Ne voyons-nous pas, en effet, le pavot, le tabac, la belladone, etc., qui élaborent les poisons les plus actifs, croître dans le même sol, et précisément à côté des végétaux qui produisent les substances alimentaires?

Toutes les matières organisées sont formées, il est vrai, de car-

bone, d'hydrogène, d'oxygène et quelquefois d'azote; néanmoins les plantes et les animaux ne sont susceptibles de s'approprier ces éléments que lorsque ceux-ci leur sont présentés sous certaines formes et dans des conditions données.

Par une harmonie que nous ne saurions trop admirer, tandis qu'à l'aide de cette force inconnue qu'on appelle la *vie* les végétaux créent, au moyen de binaires très-simples (acide carbonique, eau, ammoniaque), ces grosses molécules qui servent à l'alimentation de l'homme et des animaux, ces mêmes végétaux, lorsque la vie vient à cesser en eux, se dédoublent sous l'influence d'autres forces qui jouent un rôle précisément inverse, pour se résoudre finalement en acide carbonique, eau et ammoniaque, derniers termes de leur décomposition, qui recommenceront à leur tour un cycle nouveau.

§ 1033. Toutes les matières retirées du règne organique ne présentent pas une composition quaternaire; ainsi le ligneux, l'amidon, le sucre, l'acide tartrique, etc., contiennent seulement du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. Quelques composés ne renferment que du carbone et de l'hydrogène. Exemples : Huiles de térébenthine, de citron, de poivre, etc. D'autres ne contiennent que du carbone et de l'oxygène. Exemples : Acides oxalique et mellitique anhydres.

Il en est, enfin, qui ne comptent au nombre de leurs éléments que du carbone et de l'azote. Exemple : Cyanogène.

Les substances organiques, qu'elles possèdent une composition simple ou complexe, ont donc toutes un élément commun, c'est le carbone; et l'on peut dire que l'étude des matières organiques n'est autre que l'étude des combinaisons du carbone.

§ 1034. Bien que nos procédés de laboratoire ne ressemblent en rien à ceux qu'emploie la nature, on a pu néanmoins, depuis quelques années, refaire un certain nombre de substances entièrement identiques à celles qui se sont produites sous l'influence de l'organisme vivant.

Telle est la transformation de l'amidon en sucre de fruits; du sucre en acide oxalique; du ligneux en acide formique; de la salicine en hydrure de salicyle; du cyanate d'ammoniaque en urée.

Dans toutes ces réactions, on change des molécules complexes et instables en des molécules plus simples et, par suite, plus sta-

bles; on détermine ainsi des dédoublements qui rapprochent de plus en plus les substances organiques des produits de la nature minérale.

Nous pouvons changer facilement l'amidon en sucre, celui-ci en acide oxalique, et ce dernier en eau et en acide carbonique; mais la vie paraît seule capable de faire l'inverse : néanmoins, depuis un certain nombre d'années on est parvenu, comme je vous le démontrerai prochainement, à reproduire, à l'aide de substances de composition simple, des composés beaucoup plus complexes. C'est ainsi qu'à l'aide des éléments de la vapeur aqueuse on peut changer le gaz oléfiant en alcool, et l'oxyde de carbone en acide formique; mais on n'a pu reproduire encore aucune substance organisée, soit à l'aide des substances élémentaires qui les constituent, soit par l'action de binaires très-simples, ainsi que la nature l'accomplit chaque jour sous nos yeux.

§ 1035. Toutes les substances organiques sont solides ou liquides à la température ordinaire; leurs autres propriétés physiques varient beaucoup de l'une à l'autre. Ainsi les unes sont volatiles, tels sont : l'alcool, l'éther, le camphre, l'acide benzoïque, les huiles essentielles, etc., d'autres peuvent se vaporiser, en grande partie, dans un gaz inerte, tel est l'indigo; d'autres enfin, et ce sont les plus nombreuses, sont absolument fixes.

Les premières n'éprouvent aucune altération lorsqu'on les distille.

Les secondes se décomposent et se volatilisent en partie.

Les dernières éprouvent une décomposition complète et donnent des produits variables avec la nature de la substance soumise à la distillation, ainsi qu'avec la température à laquelle elle est exposée.

Ces produits sont, pour les substances exemptes d'azote, de l'eau, des gaz acide carbonique et oxyde de carbone, des carbures gazeux d'hydrogène, de l'acide acétique et des huiles empyreumatiques.

Celles qui sont azotées fournissent, en outre, de l'acide cyanhydrique et de l'ammoniaque qui s'unit aux acides formés en même temps qu'elle.

Il arrive quelquefois que la substance soumise à la distillation, bien que susceptible de se détruire complétement lorsqu'on élève brusquement sa température, se dédouble en produits qui présentent avec elle une relation des plus simples lorsqu'on la soumet

à l'action d'une chaleur ménagée. Tels sont les acides citrique, tartrique, malique. On donne aux substances formées dans ces circonstances le nom de *produits pyrogénés*.

La chaleur produit quelquefois des phénomènes de dimorphisme. Tel est le cas du sucre candi, qui, chauffé jusqu'à la fusion, se transforme en une matière transparente, d'aspect vitreux, à laquelle on donne le nom de *sucre d'orge*. La composition de ces deux corps est restée la même, mais leurs propriétés ont éprouvé des modifications notables. C'est ainsi que le sucre d'orge a perdu la faculté de cristalliser, et qu'il n'a besoin pour fondre que d'une température de 90 degrés, tandis que le sucre cristallisé exige une température d'environ 180 degrés. Cette modification curieuse tient à la même cause que celle qui change le soufre dur en soufre mou, et le sucre d'orge ne diffère, en effet, du sucre cristallisé, que par la fixation d'une certaine quantité de calorique latent.

La chaleur produit quelquefois aussi des phénomènes d'isomérie. Tel est le cas de l'albumine liquide dont la chaleur détermine la coagulation.

§ 1036. Certaines matières organiques, lorsqu'elles sont humides ou dissoutes, se décomposent spontanément à la température ordinaire. Les conditions les plus propres à opérer ces décompositions sont un air marquant 80 degrés à l'hygromètre de Saussure, et une température comprise entre 15 et 25 degrés. Les deux extrêmes de l'échelle thermométrique sont, au contraire, favorables à la conservation de ces substances.

On désigne les phénomènes produits dans ces circonstances sous les noms de *fermentation*, de *putréfaction*, d'*érémacausie*, suivant la nature des substances auxquelles elles s'appliquent et des produits qui en sont la conséquence.

L'oxygène favorise en général ces sortes de décompositions.

L'eau n'agit presque jamais à froid sur ces substances que comme dissolvant. Celles où l'oxygène prédomine sont en général très-solubles; celles qui sont riches en carbone et en hydrogène s'y dissolvent à peine au contraire, tandis qu'elles se dissolvent facilement dans l'alcool, l'éther et les huiles volatiles, corps qui renferment comme eux ces éléments en forte proportion.

§ 1037. L'hydrogène, l'azote, le carbone, le bore, le silicium, sont sans action sur les substances organiques.

Le soufre et le phosphore se dissolvent dans quelques-unes, et notamment dans les matières huileuses. Elles n'agissent sur elles qu'à des températures élevées, en donnant naissance à des produits dans lesquels ils entrent comme éléments constituants.

Le chlore et le brome attaquent presque toutes les matières organiques et les transforment en de nouveaux produits, qui dans la plupart des cas ne diffèrent de la substance primitive que par la substitution de 1, 2, 3, etc., équivalents de chlore ou de brome à 1, 2, 3, etc., équivalents d'hydrogène. Quand l'iode agit sur ces matières, il se comporte d'une manière analogue. Dans tous les cas, lorsque l'eau n'intervient pas dans le phénomène, le groupement mécanique primitif de la substance n'a pas subi la moindre modification. La substance est-elle humide ou dissoute, le chlore agissant sur l'eau met en liberté de l'oxygène qui, dédoublant la substance, produit de véritables phénomènes de combustion, et la ramène à des formes plus simples. (*Théorie du blanchiment.*)

Les bases minérales s'unissent directement aux substances acides et forment des sels. Lorsque la potasse ou la soude réagissent sur des substances neutres à des températures qui ne dépassent pas 250 degrés, elles donnent naissance à des résultats variés, mais toujours assez nets; pour un grand nombre de matières neutres, il se forme vers 200 degrés des acides acétique et oxalique. Si la substance renferme de l'azote, il se dégage en outre de l'ammoniaque, et l'on obtient souvent un cyanure comme résidu.

L'ammoniaque agit d'une manière spéciale; dans quelques cas elle engendre des produits azotés dont la nature est assez variée. L'action des acides est difficile à généraliser, ces derniers se comportant de manières très-diverses; nous n'examinerons ici que celle des acides sulfurique, azotique et phosphorique.

Le premier les décompose en déterminant la formation d'une certaine quantité de vapeur aqueuse aux dépens de leurs éléments, et les ramenant à des formes plus simples : tel est le cas de l'alcool, qu'il sépare en eau et hydrogène bicarboné; si l'on élève trop la température, il les décompose en se détruisant lui-même.

Quelquefois il forme avec la matière organique des composés acides particuliers susceptibles de produire avec les bases des sels parfaitement cristallisés, dans lesquels ses propriétés se trouvent

complétement dissimulées. Tel est le cas de l'alcool, qui, par simple mélange avec l'acide sulfurique concentré, donne de l'acide sulfovinique : tels sont la benzine, la napthtaline, et beaucoup d'autres carbures d'hydrogène.

D'autres fois enfin, loin de se comporter comme un corps déshydratant, il fixe sur la molécule de la substance, en présence de laquelle on le fait agir, une certaine quantité d'eau. C'est ainsi qu'il transforme l'amidon, la dextrine et la cellulose en une matière sucrée désignée sous le nom de *glucose*, identique à la matière sucrée qu'on rencontre dans les fruits acides.

L'acide phosphorique anhydre, doué comme l'acide sulfurique d'une grande affinité pour l'eau, mais ne se décomposant pas à la manière de ce dernier, produit des réactions d'une grande netteté qu'on utilise avec avantage.

L'acide azotique décompose presque toutes les substances organiques. Dans la plupart des cas, il les détruit en provoquant une combustion partielle des éléments de la substance organique, aux dépens de l'oxygène qu'il leur cède, et fournissant des produits beaucoup plus simples. Exemple : Transformation de la fécule en acide oxalique. Quelquefois il agit en cédant 1 équivalent d'oxygène qui, s'unissant à 1 équivalent d'hydrogène, forme de l'eau, tandis que l'acide hypoazotique, devenu libre, se substitue à la molécule d'hydrogène enlevée pour former un composé nouveau dont la dérivation s'explique facilement.

En effet, on a

$$C^aH^bO^c + AzO^5, \dot{H}O = 2\,HO + C^a(H^{b-1}.\ AzO^4)O^c.$$
$$C^aH^bO^6 + 2(AzO^5, HO) = 4\,HO + C^a[H^{b-2}(AzO^4)^2]O^c.$$

Ces produits renfermant des substances très-combustibles, carbone et hydrogène, ainsi qu'un corps très-comburant, l'oxygène, se détruisent avec explosion, à la manière de la poudre à canon, sous l'influence de la chaleur.

§ 1038. Lorsqu'on examine attentivement les divers composés de la nature organique, on reconnaît qu'ainsi que dans la nature minérale il existe des produits dont on ne saurait séparer plusieurs sortes de matières sans en altérer d'une manière évidente les propriétés et la constitution ; on les désigne sous le nom de *principes immédiats*. Ces produits peuvent s'unir entre eux en proportions

rigoureusement déterminées, donnant alors des composés parfaitement définis; ou bien ils peuvent se mêler, pour ainsi dire, en proportions indéfinies, et ils constituent, dans ce cas, de simples mélanges analogues à ces minéraux, qui précédemment nous ont permis d'extraire les différents corps simples ou composés de nature inorganique qu'ils recèlent en eux.

Les matières organiques que l'on traite pour en retirer ces produits, sont des *tronçons* d'un végétal ou d'un animal, des *tissus*, des *liquides* contenus dans des vaisseaux ou des cellules, des *extraits* provenant de substances préalablement dissoutes, et séparées ensuite sous forme solide par l'évaporation, des *concrétions* qu'on rencontre dans l'intérieur des êtres organisés. Ces débris renferment, en général, un plus grand nombre de principes immédiats que les *pierres*, les *roches*, etc.; en outre, ils nous présentent, en général, ces principes immédiats unis en proportions indéfinies, et nous sommes obligés de recourir à des procédés chimiques, pour les isoler et parvenir à les connaître, tandis que la plupart des espèces minéralogiques se rencontrent à l'état libre, dans les minéraux qui les renferment.

La stabilité de composition de ces différents produits est, en outre, bien plus faible que celle des matières inorganiques en présence de l'air et de l'eau, résultat facile à comprendre, si l'on songe que les premières sont presque toutes formées de 3 ou 4 éléments, dont un seul est fixe : le carbone. On conçoit sans peine, d'après cela, pourquoi les matières organiques présentent une si grande altérabilité, surtout à une température élevée, lorsqu'elles ont à la fois le contact de l'eau, qui, en les ramollissant, donne plus de mobilité à leurs particules, et celui de l'air, qui fournit à leur carbone et à leur hydrogène l'oxygène qui leur manque pour opérer leur conversion en acide carbonique et en eau.

Ces observations suffisent, je crois, pour faire comprendre les difficultés que présente l'analyse organique immédiate, lorsqu'on la compare à l'analyse minérale.

§ 1039. Une graine, un fruit, une feuille, un organe animal ou végétal quelconque étant donné, on peut, comme dans le cas des produits naturels de la nature minérale, se proposer tout d'abord d'en retirer les principes immédiats qu'il renferme.

Cette sorte particulière d'analyse, de nature fort délicate, d'une

exécution très-difficile et qui nécessite l'emploi de méthodes très-variées, porte le nom d'*analyse immédiate*. Elle s'applique à tous les corps organisés dont on veut isoler les espèces sans connaître la nature des éléments qui entrent dans leur composition. Si nous voulons aller plus loin et déterminer la nature et la proportion exactes des éléments qui forment ces espèces, nous ferons usage de méthodes particulières qui constituent l'*analyse élémentaire*.

Supposons qu'il s'agisse de faire l'analyse d'un produit naturel composé de divers principes mélangés en proportions indéterminées; prenons une amande, par exemple, semence formée de différents principes immédiats, qui, mélangés en proportions indéfinies, constituent par leur ensemble l'amande elle-même. La question qu'il s'agit de résoudre ici consiste donc à séparer ces principes, à les isoler de façon à pouvoir les étudier séparément d'une manière approfondie, soit dans le but de créer de nouvelles méthodes d'extraction plus simples, soit afin de nous rendre compte du rôle qu'ils sont susceptibles de jouer dans la substance elle-même. Pour atteindre ce but, il faut faire intervenir des corps qui n'exercent aucune action chimique sur ce produit, car, dans ce cas, nous ne retirerions pas les principes immédiats contenus dans la substance analysée, mais bien seulement les produits de leur altération. On fait intervenir d'ordinaire des dissolvants neutres, tels que l'eau, l'alcool, l'esprit-de-bois, l'éther ordinaire, quelques éthers composés, des huiles volatiles bien pures.

L'éther dissout particulièrement les corps gras solides et liquides, les matières cireuses, les résines, les huiles essentielles; l'alcool dissout également ces substances, mais en moins fortes proportions : c'est un véhicule intermédiaire entre l'éther et l'eau; quant à ce dernier, il enlève le matières gommeuses, sucrées, albumineuses.

On remplace quelquefois l'éther avantageusement par le sulfure de carbone, le chloroforme et l'essence de térébenthine.

Pour plusieurs de ces corps le pouvoir dissolvant varie avec la température et avec l'état de concentration. C'est ainsi que l'alcool et l'esprit-de-bois, à l'état absolu, sont susceptibles, pour une température donnée, de dissoudre en forte proportion des corps dont ils ne se chargeraient que faiblement s'ils étaient étendus d'eau. De même ces liquides pour un état de concentration donné

se chargeront généralement d'une proportion d'autant plus grande de matière, que leur température sera plus élevée. On comprend dès lors tout le parti qu'on peut tirer de pareils réactifs en les employant avec discernement.

Dans certains cas, on peut faire intervenir soit des acides, soit des bases, mais alors il est nécessaire d'employer ces réactifs dans un état de dilution convenable. On se sert des acides lorsqu'on veut retirer d'une matière organique un composé basique comme dans l'extraction de la morphine de l'opium, ou de la quinine des quinquinas; on fait intervenir des bases telles que la chaux, la baryte, l'oxyde de plomb, s'il s'agit d'extraire l'acide citrique des citrons, l'acide tartrique des raisins.

Il est rare qu'un dissolvant extraie d'une partie animale ou végétale une substance unique : on obtient le plus communément un mélange de plusieurs substances qu'on peut séparer à diverses époques de l'évaporation et sous l'influence de cristallisations réitérées. Les cristallisations fractionnées présentent un très-grand avantage : c'est grâce à cette méthode de fractionnement que M. Chevreul a effectué l'analyse si remarquable des corps gras d'origine animale et végétale.

Lorsqu'on s'est procuré, par l'emploi des réactifs précédents, certaines substances en dissolution dans un liquide, on peut les séparer en faisant intervenir des sels métalliques dont l'acide ou la base sont susceptibles de former des précipités avec un ou plusieurs de ces principes, tandis qu'ils n'agissent pas sur les autres.

Supposons qu'on ait à sa disposition un mélange de gomme et de sucre cristallisable et qu'on verse dans cette liqueur du sous-acétate de plomb; l'oxyde de ce sel précipitera la totalité de la gomme, tandis qu'il n'agira pas sur le sucre. Au moyen du filtre, on séparera donc toute la gomme unie au protoxyde, tandis que le sucre restera tout entier dans la liqueur mêlé à l'excès d'acétate de plomb. Fait-on passer un excès d'acide sulfhydrique à travers cette liqueur, le plomb se précipite à l'état de sulfure, et l'on n'a plus qu'un mélange de vinaigre et de sucre dont on peut séparer ce dernier par l'évaporation. Met-on en suspension dans l'eau le composé de gomme et d'oxyde de plomb et dirige-t-on à travers cette seconde liqueur un courant d'acide sulfhydrique; il se forme

comme tout à l'heure un précipité de sulfure de plomb, tandis que la gomme qui s'est dissoute dans l'eau peut encore en être séparée par l'évaporation.

Lorsque les matières qui constituent le mélange sont volatiles ou que du moins quelques-unes d'entre elles jouissent de cette propriété, la distillation permet d'en opérer la séparation, mais il faut, dans ce cas, diriger la chaleur avec circonspection et s'assurer si le produit obtenu préexistait bien réellement dans le mélange ou s'il provient d'une altération subie par des matières qui y existaient primitivement. Alors même que les substances qu'on se propose de séparer par la distillation ont des points d'ébullition très-éloignés, on ne parvient pas à les isoler du premier coup à l'état de pureté, le produit le plus volatil entraînant toujours une petite quantité du produit plus fixe, ce dernier retenant toujours une faible quantité du produit plus volatil.

Ce n'est qu'en soumettant à de nouvelles rectifications les substances recueillies à diverses époques de la distillation qu'on parvient à se procurer des espèces véritablement pures. On trouve quelquefois un grand avantage à effectuer ces distillations dans le vide, les tensions de vapeur de ces liquides présentant dans cette circonstance des différences beaucoup plus considérables que sous la pression normale de l'atmosphère.

Lorsque l'air altère les substances organiques à la température de leur ébullition, on les distille dans un courant d'hydrogène ou d'acide carbonique desséchés. On peut également les distiller dans un courant de vapeur d'eau, les vapeurs de beaucoup de liquides organiques ayant en effet une tension assez grande à la température de 100 degrés pour être entraînées par la vapeur aqueuse et se condenser avec elle. La plupart des huiles essentielles peuvent être isolées par cette méthode.

Nous nous contenterons de citer ces quelques exemples relativement à la séparation des principes immédiats contenus dans un produit complexe d'origine organique. A mesure que nous étudierons les différents corps qui composent cette partie du Cours, nous décrirons les méthodes usitées pour leur préparation, et vous comprendrez mieux alors par ces exemples convenablement choisis que par de longues généralités tout le parti qu'on peut tirer de l'emploi des réactifs.

§ 1040. Les matières organiques les plus oxygénées ne renferment pas assez d'oxygène pour transformer en acide carbonique et en eau le carbone et l'hydrogène qu'elles contiennent.

Soumise à la distillation, la substance la plus simple et la plus oxygénée fournit en effet, outre l'acide carbonique et l'eau, des hydrogènes carbonés, des produits liquides de nature diverse et de plus un résidu charbonneux.

La distillation d'une matière organique ne peut donc rien nous apprendre sur sa composition élémentaire.

On détermine aujourd'hui la proportion des éléments d'une combinaison organique, non par la calcination ou la distillation, comme le faisaient les anciens chimistes, mais en brûlant les éléments qui la constituent par l'oxygène et pesant les produits qui résultent de cette combustion.

Dans cette opération, le carbone et l'hydrogène de la matière soumise à l'analyse passent, le premier à l'état d'acide carbonique, le second à l'état d'eau qu'on absorbe à part et dont on détermine le poids. Si la matière contient de l'azote, celui-ci se sépare dans cette combustion, partie sous forme de gaz libre, partie sous forme de combinaison oxygénée. Pour le doser, il est nécessaire de faire une seconde opération au moyen de laquelle on le dégage tout entier à l'état libre, ou bien on l'engage dans une combinaison définie, telle que l'ammoniaque; quant aux matières minérales, elles restent à l'état de cendres.

Or la composition de l'acide carbonique et de l'eau est connue. On sait, en effet, que

11 d'acide carbonique renferment...	3 de carbone.
9 d'eau renferment..............	1 d'hydrogène.

On sait pareillement que 1 centimètre cube d'azote pèse 0gr,00126, et que 17 grammes d'ammoniaque renferment 14 grammes d'azote.

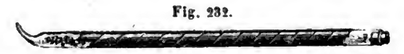
On transforme donc ainsi par la combustion, au moyen de l'oxygène, la matière en produits connus qu'on peut facilement recueillir à part et évaluer en poids. On détermine, par conséquent, la teneur de la matière organique en carbone et hydrogène d'une manière rigoureuse; il en est de même de l'azote; quant à l'oxygène, on le dose par différence.

Tel est le principe général sur lequel repose l'analyse de toutes les matières organiques. Nous allons maintenant donner quelques détails sur la pratique du procédé qu'on suit aujourd'hui, sans vous décrire les différentes phases par lesquelles il a passé successivement.

§ 1041. On brûle une quantité déterminée de la substance à analyser à l'aide d'un composé capable de céder facilement son oxygène aux corps combustibles. On se servait autrefois du chlorate de potasse. A cet effet, on formait avec la matière et le composé salin des boulettes qu'on faisait tomber par petites portions dans un tube de verre disposé verticalement et chauffé au rouge. Les gaz formés par la combustion s'échappaient par un tube disposé latéralement qui permettait de les recueillir sur le mercure. Ce procédé fort remarquable, surtout si l'on se reporte à l'époque où il fut imaginé par MM. Thenard et Gay-Lussac, exigeant trop de soin et d'habileté de la part de l'opérateur, on s'est efforcé de le remplacer par des méthodes plus simples. La substitution de l'oxyde noir de cuivre au chlorate de potasse simplifia considérablement l'analyse organique. Le procédé de Gay-Lussac, modifié d'une manière heureuse par M. Liebig, est encore celui dont on fait usage aujourd'hui.

La combustion s'opère dans un tube de verre peu fusible d'une longueur de 75 à 80 centimètres, qu'on entoure en outre de clinquant (*fig.* 232) pour en soutenir les parois; ce tube est placé sur

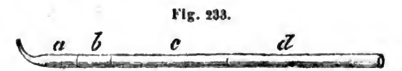
Fig. 232.



une grille de fer.

Dans la partie *a* (*fig.* 233), on place soit de l'oxyde de cuivre

Fig. 233.

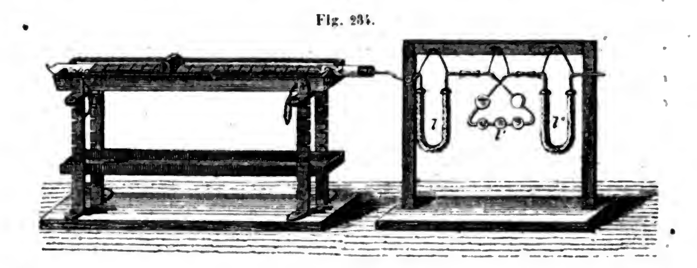


grossier, soit un mélange de chlorate de potasse et d'oxyde de cuivre destiné à fournir de l'oxygène gazeux à la fin de la combustion dans le cas où la substance brûle avec difficulté; en *b* est de l'oxyde de cuivre pur. L'espace *c* est occupé par un mélange intime de protoxyde de cuivre et de la substance à analyser. Enfin la partie *d* ne renferme que de l'oxyde de cuivre.

Les choses étant disposées de la sorte, on commence par porter au rouge la partie *d*, puis on chauffe peu à peu le mélange de matière organique et d'oxyde, ajoutant un charbon quand le dégagement est trop lent, en retirant, au contraire, dès qu'il devient trop rapide. Quand les gaz cessent de se dégager, on chauffe la partie *a* qui contient le chlorate de potasse, afin de brûler les dernières portions de carbone.

L'eau formée vient se condenser dans le tube *t* rempli de pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique concentré (*fig.* 234). Ce tube

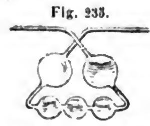
Fig. 234.



taré soigneusement avant l'analyse fait connaître par l'augmentation de son poids l'exacte proportion d'eau qui a pris naissance.

L'acide carbonique privé d'eau se rend dans le petit appareil *t'* qui se relie, par l'intermédiaire d'un caoutchouc, au tube précédent. Cet appareil renferme de la potasse caustique, marquant 44 à 45 degrés de l'aréomètre, au moyen de laquelle l'absorption se fait d'une manière complète, ainsi que dans le tube *t''* qui contient de la potasse caustique en fragments. L'addition de ce tube en U, qu'on doit à M. Despretz, a pour but de retenir la vapeur dont se sature le gaz en traversant la dissolution alcaline, ce qui déterminerait fatalement une perte.

Fig. 235.



L'augmentation de poids que ces tubes ont éprouvée fait connaître la proportion d'acide carbonique formé. La disposition donnée à l'appareil de Liebig (*fig.* 235) formé de plusieurs boules a pour but de multiplier les surfaces de contact entre le gaz carbonique et la liqueur alcaline.

L'oxyde de cuivre dont on fait usage pour ces combustions peut

être préparé par différentes méthodes. S'agit-il d'obtenir un produit cohérent et d'une difficile réduction, on grille de la planure de cuivre dans le moufle d'un four à réverbère; la surface se recouvre d'une poussière noire qu'on peut séparer du métal inattaqué par un broyage, puis par un tamisage. En recommençant plusieurs fois cette opération, on finit par oxyder les fragments de cuivre jusqu'en leur centre. On se contente souvent de griller la planure à la surface. Mélangée avec de l'oxyde fin, cette substance fournit une matière spongieuse qui ne laisse pas à craindre les obstructions que pourrait produire une colonne d'oxyde fin fortement tassée. Veut-on obtenir de l'oxyde plus divisé que le précédent et d'une réduction plus facile, on dissoudra de la planure de cuivre dans l'acide azotique du commerce, on évaporera la liqueur à sec, et l'on calcinera l'azotate de cuivre ainsi produit à la température du rouge sombre. On arrêtera l'opération dès qu'il ne se dégagera plus de vapeurs rutilantes et qu'on n'apercevra plus, dans la masse qui doit présenter une couleur noire uniforme, aucune trace de points verdâtres.

Il faut apporter quelque soin dans la préparation de la lessive de potasse destinée à l'absorption de l'acide carbonique. Est-elle trop étendue, du gaz peut s'échapper; est-elle trop concentrée, celle-ci fournit une mousse qui pourrait être entraînée par le dégagement du gaz hors de l'appareil. L'expérience apprend que la solution qui convient le mieux doit posséder une densité de 1,3; elle s'obtient en faisant dissoudre 1 partie d'hydrate de potasse dans 2 parties d'eau. Cette solution ne doit pas servir à plus de deux ou trois opérations.

Il faut, suivant la nature de la substance soumise à l'analyse, suivre dans l'opération une marche différente. La matière renferme-t-elle seulement du charbon, de l'hydrogène et de l'oxygène, affecte-t-elle l'état solide et présente-t-elle une facile combustion, jouit-elle en outre d'une certaine volatilité, il suffit de la mêler d'une manière intime avec de l'oxyde de cuivre fin dans un mortier de verre ou de porcelaine (*fig.* 236), et d'ajouter à la masse une certaine quantité de planure grillée pour en opérer la division. Si la matière est liquide et qu'elle soit fixe, ou du moins peu vola-

Fig. 236.



tile, on l'introduira dans un petit tube fermé à l'une de ses extrémités, et l'on fera glisser ce dernier dans le tube à combustion, après y avoir introduit préalablement dans la partie fermée de la planure de cuivre grillée formant une couche de quelques centimètres de hauteur. La substance présente-t-elle une grande volatilité comme l'éther, on l'introduira dans une petite ampoule fermée et étirée en pointe très-fine (*fig.* 237), de façon que le moindre effort exercé par la vapeur puisse en déterminer la rupture. Est-elle gazeuse à des températures comprises entre + 10 et + 40 degrés, comme l'éther chlorhydrique et le bromure de méthyle, on la dispose encore dans une ampoule; mais, au lieu d'introduire cette dernière, comme précédemment, dans le tube à combustion, on la place en dehors, en la faisant communiquer à ce tube par l'intermédiaire d'un caoutchouc, ainsi que le représente la *fig.* 238. Si la substance enfin est difficile à brûler, telle que les houilles ou les résines, on termine la combustion dans l'oxygène, soit qu'on place au fond du tube à analyse un mélange de chlorate de potasse et de charbon, dont on élèvera convenablement la température pour en dégager l'oxygène, soit en faisant communiquer l'extrémité du tube avec un gazomètre rempli de ce gaz. La combustion de la matière organique se trouve ainsi complétée; de plus, l'acide carbonique produit se trouve amené tout entier dans les appareils destinés à l'absorber.

Fig. 237.

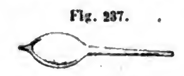


Fig. 238



Afin d'éviter que la chaleur ne se propage trop rapidement dans le tube à combustion et n'amène, par suite, une décomposition trop prompte de la substance, ce qui donnerait des résultats inexacts, on fait usage d'un petit écran en tôle (*fig.* 239), qu'on recule vers la partie postérieure du tube à mesure que la combustion fait des progrès.

Fig 239.



Dans le cas d'une combustion ordinaire, il est nécessaire, une fois qu'elle est terminée, de briser la pointe effilée du tube et de balayer l'acide carbonique qui le remplit, au moyen d'un courant d'air obtenu soit en aspirant avec la bouche, soit en le faisant communiquer avec un aspirateur.

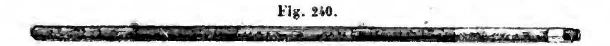
On remplace aujourd'hui le charbon par le gaz; les becs qui distribuent la flamme destinée à chauffer le tube doivent être disposés dans ce cas de telle sorte, qu'elle l'enveloppe de toutes parts.

§ 1042. Lorsque la matière à analyser renferme de l'azote, il faut faire deux analyses séparées. La première, qui s'effectue comme nous venons de le dire, présente cette seule différence qu'il faut placer du cuivre métallique dans la partie antérieure du tube, afin de décomposer les oxydes d'azote qui pourraient se former, et qui, absorbés partiellement par la potasse, donneraient pour l'acide carbonique un poids trop élevé; on dose de cette façon le carbone et l'hydrogène.

L'azote peut se doser, soit en volume à l'état de gaz élémentaire en suivant une méthode analogue à celle que nous avons décrite pour l'analyse des acides azotique et hypoazotique, soit en faisant passer cet azote à l'état d'ammoniaque et l'évaluant en poids.

Dans le premier cas, on introduit au fond d'un tube de verre, de 1 mètre de longueur environ (*fig.* 240), 20 à 25 grammes de bicarbonate de soude bien pur, par-dessus lequel on verse de l'oxyde de cuivre en quantité telle, qu'il forme une longueur de 5 à 6 centimètres; on ajoute alors le mélange de la substance organique avec une quantité convenable d'oxyde de cuivre qu'on recouvre d'une couche de ce dernier oxyde. Enfin on achève de remplir le tube avec de la planure de cuivre préalablement grillée, puis réduite par un courant d'hydrogène sec, ce qui donne un produit poreux susceptible de décomposer facilement les gaz. On adapte alors à l'extrémité ouverte du tube à combustion un tube propre à recueillir les gaz, en interposant toutefois entre eux une petite pompe pneumatique destinée à y faire le vide. Cette pompe fonctionnant d'ordinaire assez mal, il est préférable de faire intervenir une plus grande quantité de bicarbonate de soude et d'adapter un simple tube à gaz à l'extrémité ouverte du tube à combustion.

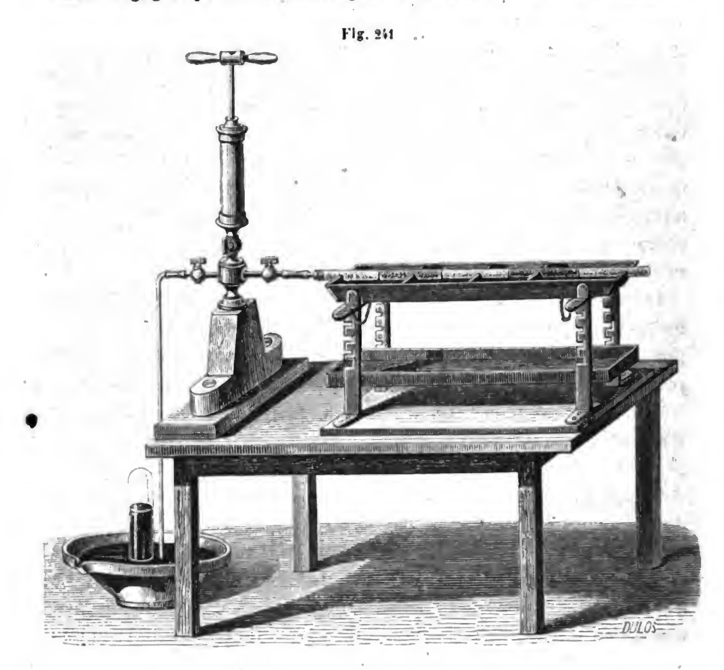
Fig. 240.



L'appareil étant disposé de la sorte (*fig.* 241), on commence par chauffer à l'aide de quelques charbons la portion du tube qui contient le bicarbonate de soude, de façon à décomposer au plus les deux tiers de cette substance, les quelques litres d'acide carbonique

ainsi dégagés permettant d'expulser la totalité de l'air contenu

Fig. 241



dans l'appareil. On peut reconnaître facilement, du reste, si l'expulsion de cet air est complète en recevant de temps en temps quelques centimètres cubes de gaz dans un petit tube de verre bouché et l'agitant avec une dissolution de potasse : si l'absorption se fait sans laisser le moindre résidu, c'est une preuve évidente qu'il ne reste plus d'air dans l'appareil. Dès que ce terme est atteint, on dispose sur la cuve à mercure une éprouvette remplie de ce métal, au sommet de laquelle on a fait parvenir, à l'aide d'une pipette courbe, une dissolution concentrée de potasse; c'est dans cette éprouvette qu'on fait rendre les produits de la combustion. On commence alors, comme dans les analyses ordinaires, à chauffer la partie antérieure du tube, puis on marche de proche en proche jusqu'à ce qu'on atteigne la matière organique. Lorsque la com-

bustion de cette dernière commence, ses divers éléments, carbone, hydrogène et azote, s'unissent avec l'oxygène de l'oxyde de cuivre pour former de l'acide carbonique, de l'eau, des oxydes d'azote; ceux-ci se décomposent au contact du cuivre incandescent qui s'empare de l'oxygène et met l'azote en liberté; la vapeur d'eau se condense, l'acide carbonique est absorbé par la potasse, l'azote seul reste à l'état gazeux.

Lorsque la combustion est terminée, on chauffe le dernier tiers de bicarbonate de soude, afin de balayer le tube par ce dégagement d'acide carbonique et de faire rendre la totalité de l'azote dans l'éprouvette. Le dégagement terminé, on transporte cette dernière dans une terrine remplie d'eau; en débouchant son orifice, le mercure et la dissolution alcaline gagnent le fond en raison de leur plus grande densité, et se trouvent remplacés par l'eau pure. On transvase alors le gaz dans une cloche graduée d'un plus petit diamètre que l'on maintient verticalement, en ayant soin de faire coïncider le niveau du liquide de la cloche avec celui de la terrine. Lorsque le gaz s'est mis en équilibre de température, on note son volume V, la température t, la force élastique de la vapeur d'eau f à cette température, et la pression barométrique H. Le poids de l'azote recueilli est alors donné par la formule

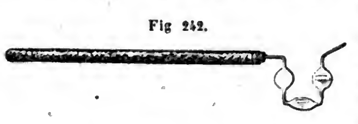
$$P = V = 0^{gr},001256 \times \frac{1}{1+0,00367\,t} \times \frac{H-f}{0,760}.$$

Si la colonne de cuivre employée n'est pas suffisamment longue, si le dégagement des gaz est un peu trop rapide, il peut arriver qu'une certaine quantité de protoxyde et de bioxyde d'azote se trouve entraînée sans avoir pu se décomposer. Si le gaz ne renfermait que du protoxyde d'azote, les résultats de l'analyse ne seraient point troublés, ce gaz renfermant, ainsi que vous le savez, son propre volume d'azote : il n'en serait plus de même du bioxyde; celui-ci ne renfermant que la moitié de son volume de ce gaz, dès lors l'évaluation de cet élément serait trop élevée. Mais il est très-facile de reconnaître si le gaz contient du bioxyde d'azote : en effet, sa proportion est-elle un peu notable, le gaz manifestera par son mélange avec l'air une coloration d'une jaune rougeâtre; n'en renferme-t-il que des traces, on en reconnaîtra l'existence et l'on en pourra même déterminer la proportion en l'agitant avec une dis-

solution de sulfate de protoxyde de fer dans l'acide sulfurique concentré, ce réactif prenant une coloration rougeâtre dans son contact avec le bioxyde d'azote et l'absorbant avec facilité. On ne devra donc jamais négliger l'emploi de ce réactif pour reconnaître la pureté de l'azote recueilli. Ce dernier peut non-seulement servir à déceler la présence du bioxyde d'azote, mais il permet en outre d'en évaluer la proportion.

Le dosage de l'azote sous forme d'ammoniaque consiste à chauffer la matière organique au rouge sombre avec de la *chaux sodée* dans un tube à combustion ordinaire auquel on adapte un tube à boules renfermant de l'acide chlorhydrique étendu (*fig.* 242). En effet, lorsqu'on chauffe une substance renfermant de l'azote avec de la potasse ou de la soude hydratée, l'eau de ces bases se trouve décomposée, l'hydrogène naissant s'unissant à l'azote pour former de l'ammoniaque; ce gaz arrivant au contact de la liqueur acide s'y combine pour former du sel ammoniac. La combustion étant achevée, on casse la pointe du tube à combustion et l'on aspire, à l'aide d'un tube relié par un caoutchouc à l'appareil à boules, pour faire arriver dans l'acide chlorhydrique la petite quantité d'ammoniaque qui reste encore dans le tube. Lorsqu'on a fait passer une quantité d'air suffisante pour entraîner tout le gaz, on détache le tube à boules, on verse l'acide qu'il contient dans une capsule, puis on le lave à plusieurs reprises avec un mélange d'alcool et d'éther, après quoi l'on ajoute à ce mélange un excès d'une dissolution de bichlorure de platine; il se précipite alors du chloroplatinate d'ammoniaque sous forme d'une poudre jaune. On évapore la liqueur à sec, puis on reprend le résidu par un mélange d'alcool et d'éther qui dissout la matière goudronneuse qui s'est condensée dans le tube ainsi que l'excès de bichlorure de platine et ne touche pas au chlorure double. On recueille le précipité sur un petit filtre, on le lave avec le mélange précédent, on le sèche, puis on le pèse. Son poids fait alors connaître la proportion d'azote qu'il renferme et par suite la quantité de ce gaz contenu dans un poids donné de la matière soumise à l'analyse. On pourrait également calciner le chlorure double et déterminer le poids de l'éponge de

Fig 242.



platine. Sachant que $222^{gr},5$ de chloroplatinate d'ammoniaque renferment 14 grammes d'azote, on posera la proportion

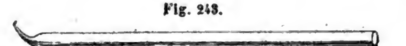
$$222^{gr},5 : 14 :: p : x.$$

On peut modifier ce procédé de façon à opérer plus rapidement, en introduisant dans le tube à boules à la place de l'acide chlorhydrique un volume déterminé d'une dissolution titrée d'acide sulfurique. On opère la décomposition de la matière azotée comme précédemment ; l'ammoniaque se dissout à mesure qu'elle se forme dans l'acide sulfurique et affaiblit son titre : si donc, une fois l'opération terminée, on détermine de nouveau ce dernier, puis qu'on le retranche du titre primitif, on obtient une différence qui correspond à la proportion d'ammoniaque absorbée et dont on peut la déduire par un calcul fort simple.

L'évaluation de ce titre se fait d'ordinaire au moyen d'une dissolution de chaux dans de l'eau sucrée. On commence par déterminer le nombre de centimètres cubes de la liqueur alcaline qu'il faut employer pour saturer exactement 10 centimètres cubes de la liqueur acide normale. Pour obtenir une grande précision, il faut que la liqueur alcaline soit assez étendue pour que la saturation en exige environ 100 divisions.

§ 1043. Si la matière contient en outre du chlore ou du brome, on la chauffe dans un tube rempli de chaux pure (*fig.* 243), il se

Fig. 243.



produit alors du chlorure ou du bromure de calcium qu'on transforme ensuite en chlorure ou bromure d'argent dont la composition est connue.

A cet effet, lorsque la matière est solide, on la mêle avec un peu de chaux et l'on introduit le mélange dans un tube de verre fermé par un bout, celui-ci n'occupant que le quart environ de sa longueur, et l'on achève de le remplir avec de la chaux mêlée de verre grossièrement concassé. On chauffe alors graduellement le tube au rouge sur une grille à analyses ordinaire, en commençant par l'extrémité ouverte. Lorsque cette substance est liquide, on l'introduit dans un petit tube bouché qu'on fait glisser dans le tube à combustion et qu'on recouvre ensuite de chaux.

Dès que la décomposition est terminée, on enlève les charbons et on laisse refroidir le tube, qu'on renverse alors dans un grand verre à pied pour y faire tomber les fragments de chaux. On lave ce tube avec de l'eau distillée, puis avec de l'acide azotique faible qu'on verse sur la chaux, on achève de saturer cette dernière, on filtre et l'on précipite enfin par l'azotate d'argent. On traite ensuite le précipité comme dans l'analyse ordinaire des matières minérales qui renferment du chlore, du brome ou de l'iode.

§ 1044. La substance renferme-t-elle du soufre, on fait intervenir des corps oxydants, tels que de l'acide azotique, de l'eau régale, de l'azotate, du chlorate ou du permanganate de potasse, substances qui, abandonnant au soufre, soit partiellement, soit totalement, l'oxygène qu'elles renferment, amènent ce corps à l'état d'acide sulfurique. On précipite ce dernier par un sel de baryte soluble, et du poids du sulfate de baryte obtenu on déduit celui du soufre contenu dans la substance organique. Sachant en effet que 116,5 de sulfate de baryte renferment 16 de soufre, on posera la proportion

$$116{,}5 : 16 :: P : x.$$

On opérant ainsi que nous venons de le dire, on détermine la composition brute de la substance, c'est-à-dire les proportions de carbone, d'hydrogène, d'azote, etc., contenues dans 100 parties de cette substance.

§ 1045. Pour compléter une analyse organique, il faut, après avoir déterminé la proportion des substances élémentaires qui entrent dans 100 parties de la matière analysée, fixer sa formule en équivalents et son poids atomique.

Nous allons indiquer la marche à suivre selon que le produit que nous considérons est acide, basique ou neutre.

Supposons, par exemple, que nous ayons soumis à l'analyse l'acide acétique pur le plus concentré possible et que $0^{gr},395$ de ce produit nous aient donné $0^{gr},580$ d'acide carbonique, et $0^{gr},235$ d'eau; nous en déduirons pour la composition en centièmes:

Carbone	40,0
Hydrogène	6,6
Oxygène	53,4
	100,0

Or les rapports des quantités de ces divers éléments, au poids de leurs équivalents respectifs, sont évidemment entre eux comme le nombre des équivalents qui entrent dans la composition de la substance, c'est-à-dire que les rapports $\frac{40,0}{6}$, $\frac{6,6}{1}$ et $\frac{54,5}{8}$ représentent ce nombre ou seulement un sous-multiple du nombre d'équivalents de chacun des corps carbone, hydrogène et oxygène qui entrent dans la substance analysée. En effectuant les divisions indiquées, on trouve

$$C = 6,6, \quad H = 6,6, \quad O = 6,6,$$

d'où l'on conclut pour la formule cherchée,

$$CHO,$$

qui n'est évidemment qu'un sous-multiple de la formule réelle.

Pour déterminer l'équivalent véritable de l'acide acétique, formons un sel neutre de cet acide, l'acétate de plomb par exemple. En brûlant ce sel desséché soigneusement, on trouve qu'il contient sur 100 parties,

Acide acétique..................	31,30
Oxyde de plomb................	68,70
	100,00

On déduit le poids atomique de l'acide au moyen de la proportion suivante :

$$31,30 : 68,70 :: x : 112.$$

On tire de là

$$x = \frac{112 \times 31,30}{68,70} = 51.$$

D'un autre côté, $1^{gr},06$ du même acétate sec, qui représentent $0^{gr},333$ d'acide acétique, ont donné $0^{gr},574$ d'acide carbonique et $0^{gr},180$ d'eau. D'où l'on déduit

Carbone......................	0,159
Hydrogène....................	0,020
Perte représentant l'oxygène.....	0,154
	0,333

En partant de cette analyse, on peut calculer ce qu'auraient donné 51 parties d'acide acétique, et l'on trouve les nombres sui-

vants :

Carbone	24,3
Hydrogène	3,0
Oxygène	23,7
	51,0

On trouvera comme précédemment le nombre des atomes élémentaires que ces chiffres représentent, en divisant chacun d'eux par le poids atomique du corps lui-même. On a donc ainsi :

$$\frac{24,3}{6} = 4,02\mathrm{C}, \quad \frac{3}{1} = 3\mathrm{H}, \quad \frac{23,7}{8} = 2,96\mathrm{O},$$

nombres qui conduisent à la formule

$$C^4H^3O^3$$

pour l'acide anhydre, et qui donnent, pour le poids de l'équivalent de l'acide acétique, 51.

Or, en quadruplant la formule trouvée plus haut, on obtient le nombre 60, qui ne diffère du précédent que de 9, poids d'une molécule d'eau.

L'acide acétique libre a donc pour formule

$$C^4H^3O^3 + HO.$$

§ 1046. Par une méthode semblable, on parviendrait à trouver l'équivalent d'une substance basique. A cet effet, on détermine la proportion en poids de cette base, qui se combine avec 1 équivalent d'un acide inorganique, tel que l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique.

Considérons, par exemple, l'aniline, produit de composition simple qui prend naissance dans la distillation sèche de l'indigo sous l'influence simultanée de la chaleur et des bases alcalines, et qui se forme en outre dans diverses circonstances que nous apprendrons plus tard à connaître; l'analyse de cette substance conduit aux résultats suivants :

100 parties en poids d'aniline renferment :

Carbone	77,42
Hydrogène	7,52
Azote	15,06
	100,00

Si l'on divise les nombres précédents par les poids de leurs équivalents respectifs, on obtient

$$\frac{77,42}{6} = 12,9, \quad \frac{7,52}{1} = 7,52, \quad \frac{15,06}{14} = 1,07,$$

nombres qui sont entre eux comme

$$12:7:1.$$

On déduirait de là pour la formule la plus simple de l'aniline, en évitant les équivalents fractionnaires,

$$C^{12}H^{7}Az.$$

Si nous combinons cette substance avec l'acide chlorhydrique, nous obtenons un sel cristallisé renfermant sur 100 parties,

Acide chlorhydrique...........	28,18
Aniline.......................	71,82
	100,00

On en déduit le poids de l'équivalent de l'aniline au moyen de la proportion

$$28,18 : 71,82 :: 36,5 : x, \quad \text{d'où} \quad x = 93.$$

D'un autre côté, l'analyse élémentaire démontre que 1 gramme de chlorhydrate d'aniline renferme

Carbone.......................	55,5
Hydrogène.....................	6,2
Azote.........................	10,9
Chlore........................	27,4
	100,0

D'où l'on déduit les rapports

$$\frac{55,5}{6} = 9,2, \quad \frac{6,2}{1} = 6,2, \quad \frac{10,9}{14} = 0,78, \quad \frac{27,4}{35,5} = 0,78,$$

qu'on peut traduire par les rapports plus simples

$$12:8:1:1,$$

ce qui conduit à la formule

$$C^{12}H^{8}AzCl = ClH, C^{12}H^{7}Az.$$

Le bichlorure de platine jouissant de la propriété de former avec les chlorhydrates de ces bases comme avec le chlorhydrate d'ammoniaque des composés parfaitement définis, la production d'un corps de cette nature va nous permettre de contrôler la formule précédente.

En effet, si nous soumettons à l'analyse le chloroplatinate d'aniline en déterminant chacun des éléments qui y sont contenus, on trouve que ce sel renferme en 100 parties,

Carbone	24,08
Hydrogène	2,67
Azote	4,70
Chlore	35,72
Platine	32,83
	100,00

En divisant chacun de ces nombres par le poids de l'équivalent du corps qui lui correspond, on trouve

$$\frac{24,08}{6} = 4,01, \quad \frac{2,67}{1} = 2,67, \quad \frac{4,70}{14} = 0,332,$$

$$\frac{35,72}{35,5} = 1,02, \quad \frac{32,83}{98} = 0,333,$$

nombres qui sont entre eux comme

$$12:8:1:3:1.$$

D'où l'on déduit la formule

$$C^{12}H^{7}Az, HCl, PtCl^{2}$$

qui confirme la précédente.

§ 1047. S'agit-il maintenant de corps neutres incapables de former des combinaisons avec d'autres corps, on doit les partager en trois classes. Les uns sont volatils, et l'on peut déterminer le poids de leur équivalent au moyen de la densité de leur vapeur, les autres sont fixes, mais proviennent de corps d'un poids atomique connu par une réaction simple, ou se transforment par une réaction également simple en substances d'un poids atomique facile à déterminer; enfin, les derniers sont fixes et ne se rattachent à aucune substance connue par une réaction nette. Dans les

deux premiers cas, on peut arriver à la détermination de l'équivalent de la substance analysée; dans le dernier, rien ne contrôle l'analyse, et dès lors elle demeure fort incertaine.

Lorsque la substance dont on veut déterminer l'équivalent chimique ne jouit ni de propriétés acides ni de propriétés basiques, il semble au premier abord qu'il soit impossible d'arriver au résultat qu'on se propose; néanmoins, dans certaines circonstances, il est possible d'établir cet équivalent d'une manière aussi sûre que si la substance était acide ou basique. En effet, réduit-on en vapeur un acide hydraté bien pur, tel que l'acide acétique ou l'un de ses congénères, on ne tarde pas à reconnaître que l'équivalent de ces corps fixé par la méthode que nous avons précédemment décrite § 1045, correspond à 4 volumes de vapeur; il en est de même à l'égard d'un grand nombre de bases qui jouissent de la propriété de se volatiliser sans éprouver de décomposition. Lors donc qu'une substance neutre sera susceptible de se réduire en vapeur sans s'altérer, la densité de sa vapeur nous permettra d'en fixer l'équivalent d'une manière parfaitement exacte, puisqu'il suffira de prendre pour équivalent de cette substance le nombre qui correspond à 4 volumes.

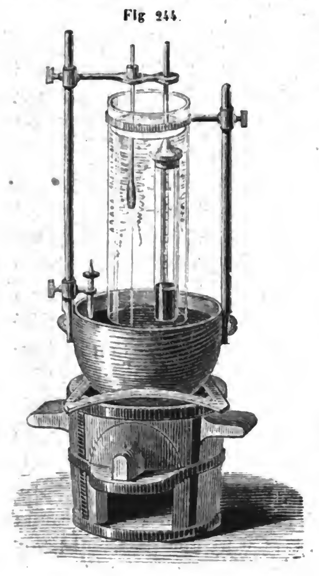
La densité d'une vapeur s'obtient en pesant un volume connu de cette vapeur à une température et sous une pression déterminées, puis comparant ce poids à celui d'un égal volume d'air pris dans les mêmes conditions.

Deux procédés permettent d'effectuer cette détermination; le premier, qu'on doit à M. Gay-Lussac, consiste à prendre un poids connu de la substance volatile, et à mesurer le volume de la vapeur qu'elle fournit; le deuxième, imaginé par M. Dumas, consiste à déterminer le volume de la vapeur et à en prendre ultérieurement le poids.

La méthode de M. Gay-Lussac (*fig.* 244), d'un emploi commode lorsqu'on n'a que de petites quantités de substances vaporisables à sa disposition, consiste à remplir une petite ampoule du liquide à vaporiser et à l'introduire, après en avoir déterminé le poids, dans une éprouvette remplie de mercure, qui se trouve entourée d'un manchon plein d'eau. Ce liquide étant amené à la température de son ébullition, la petite ampoule crève bientôt, et la substance qu'elle renfermait se réduit en vapeur. Celle-ci déprime graduel-

lement le mercure, et bientôt, lorsque l'équilibre de température s'est établi, le volume demeure constant. On note alors rigoureusement le volume de la vapeur, la température, la hauteur du baromètre et la hauteur du mercure soulevé dans l'éprouvette.

Fig 244.



Soient

V le volume observé en centimètres cubes,
H la hauteur du baromètre,
h la hauteur du mercure soulevé dans l'éprouvette,
t la température de la vapeur,
H — *h* représentera la force élastique de la vapeur.

On aura dès lors, pour le volume V' ramené à la température de o degré et à la pression normale de $0^m,760$,

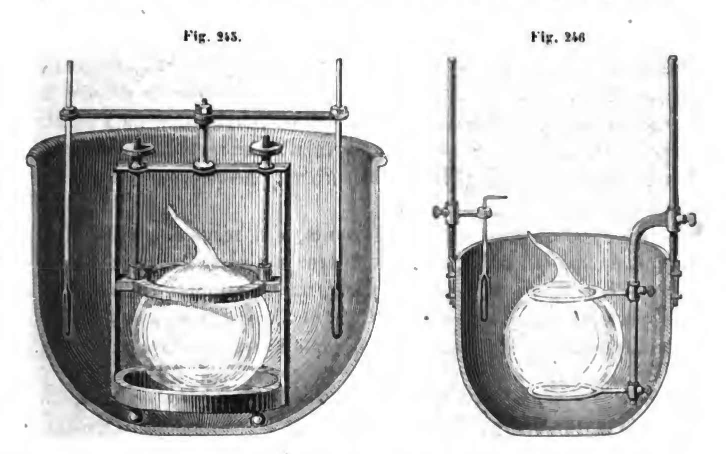
$$V' = \frac{(V \times H - h)}{760(1 + 0,00366\,t)}.$$

Cette méthode ne peut s'appliquer, comme on le voit, qu'à des substances susceptibles de se réduire en vapeur à des températures notablement inférieures au point d'ébullition de l'eau. Dans le cas contraire, on serait en effet obligé de faire usage d'un liquide fixe ou peu volatil, tel qu'une huile grasse, et la coloration du bain ne permettrait pas de mesurer exactement le volume qu'occupe la vapeur dans l'éprouvette.

La méthode de M. Dumas (*fig.* 245 et 246), dont nous ne donnons ici qu'une description sommaire, permet d'effectuer ces déterminations alors que le point d'ébullition du liquide s'élève jusqu'à 300 degrés au moins. Ce procédé consiste à chauffer un ballon effilé d'une contenance de $\frac{1}{4}$ de litre à $\frac{1}{2}$ litre, renfermant un excès de la matière à vaporiser dans un bain dont la température doit être portée à 40 ou 50 degrés au moins au-dessus de la température d'ébullition de ce liquide et jusqu'à 100 dans certains cas

particuliers. Le ballon est fixé dans le bain au moyen de deux

Fig. 245. Fig. 246



disques parallèles maintenus entre deux plans verticaux ; deux vis qu'on peut abaisser permettent de presser sur le disque supérieur de manière à maintenir le ballon dans une position invariable. On porte alors l'appareil ainsi disposé dans un bain d'eau, d'huile ou d'un alliage fusible suivant la température que l'on veut atteindre. Lorsque l'excès de matière a été volatilisé par la chaleur, on ferme à l'aide du chalumeau la pointe effilée qui termine le col du ballon ; on obtient de la sorte un vase rempli de vapeur à une température rigoureusement déterminée sous la pression de l'atmosphère au moment où l'on a fermé le ballon. En déterminant ensuite la capacité du ballon et le poids de la matière qui s'y trouve, on a tous les éléments nécessaires pour déterminer à l'aide du calcul la densité de cette vapeur.

Je n'insisterai pas davantage sur la pratique de ce procédé, qui vous sera décrit d'une manière détaillée dans le Cours de Physique.

Je ne saurais néanmoins abandonner ce sujet sans vous faire une observation importante relativement à la température à laquelle doit s'effectuer la détermination. Certaines substances volatiles ne suivent à l'état de vapeur, même approximativement,

les lois de dilatation et d'élasticité des gaz permanents qu'à des températures très-supérieures à celle du point d'ébullition.

M. Despretz avait reconnu, il y a déjà longtemps, que la loi de Mariotte n'était pas exacte dans certaines limites. J'ai démontré que pour les différents acides du groupe acétique la densité de vapeur n'était constante qu'à 120 degrés environ au delà de son point d'ébullition. Plusieurs huiles volatiles et certaines substances minérales, notamment le perchlorure de phosphore, sont dans le même cas.

L'inspection des tableaux suivants, qui résument mes expériences, met en relief, de la manière la plus saillante, ce que je viens d'avancer, et vous fera parfaitement comprendre cette décroissance, qui se manifeste dans le nombre servant à représenter la densité de la substance à mesure que la température augmente.

Acide formique monohydraté cristallisable; point d'ébullition constant entre 99 *et* 100 *degrés, sous la pression de* 0m,762.

Température de la vapeur.	Densité cherchée.
110°	2,225
116°	2,145
125°	2,054
150°	1,860
173°	1,730
200°	1,622
219°	1,589
240°	1,593
275°	1,582

Acide acétique cristallisé, $C^8H^8O^4$.

Température de la vapeur.	Densité cherchée.	Moyenne.
124°	3,198	3,194
124°	3,191	
125°	3,180	3,180
130°	8,118	3,105
130°	3,095	
140°	2,917	2,907
140°	2,898	
152°	2,727	2,727

Température de la vapeur	Densité cherchée.	Moyenne.
160°	2,604	2,604
162°	2,583	2,583
170°	2,480	2,480
171°	2,472	2,472
179°	2,442	2,442
180°	2,438	2,438
190°	2,378	2,378
200°	2,241	2,248
200°	2,256	
219°	2,132	2,132
231°	2,101	2,101
240°	2,09	2,09
252°	2,09	2,09
272°	2,088	2,088
295°	2,083	2,083
308°	2,085	2,085
321°	2,083	2,083
327°	2,085	2,085
336°	2,082	2,082

Acide butyrique à 1 équivalent d'eau, $C^{16}H^{16}O^{4}$; *point d'ébullition fixe à 162 degrés.*

Température de la vapeur.	Densité cherchée.
168°	3,859
176°,5	3,726
208°	3,470
213°	3,378
228°	3,221
249°	3,134
261°	3,097
301°	3,069
320°	3,072

Acide valérianique à 1 équivalent d'eau, $C^{20}H^{20}O^{4}$; *point d'ébullition fixe à 176 degrés.*

Température de la vapeur.	Densité cherchée.
184°	4,196
200°	3,902

Température de la vapeur.	Densité cherchée.
212°	3,730
230°	3,625
250°	3,578
270°	3,558
285°	3,556
300°	3,559

Pour la plupart des substances volatiles, la densité de vapeur atteint déjà sa valeur constante à quelques degrés au-dessus du point d'ébullition. Il est néanmoins prudent, en se fondant sur l'observation précédente, d'effectuer cette détermination à la plus haute température possible, à moins de faire à des températures différentes plusieurs expériences dont on compare ensuite les résultats pour voir si la densité demeure constante.

Si le point d'ébullition de la substance que l'on examine est supérieur à 300 degrés, et si cette dernière n'éprouve aucune altération à ces températures élevées, circonstance fort rare, on peut recourir à la méthode imaginée récemment par MM. Sainte-Claire Deville et Troost, qui consiste à chauffer le ballon renfermant la substance, soit dans une atmosphère de vapeur de mercure, soit dans une atmosphère de vapeur de soufre, sortant d'un bain bouillant. Nous renverrons, pour la description des appareils, à l'excellent travail des chimistes que nous venons de citer (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LVIII, page 257), le nombre des substances qui se volatilisent à ces hautes températures, sans éprouver d'altération, étant excessivement limité.

Les substances organiques peuvent se diviser en trois grands groupes, savoir : 1° acides; 2° bases; 3° corps neutres.

Nous commencerons cette étude par l'examen des composés neutres qui sont les plus complexes et les plus difficiles à définir, en ne passant en revue que les plus importants.

Je préfère adopter cette marche, parce que beaucoup de ces substances servant de point de départ à la formation de produits plus simples, il est utile d'en connaître les caractères principaux.

CHAPITRE CINQUANTIÈME.

CELLULOSE. — AMIDON. — INULINE. — DEXTRINE. — GOMMES. — PRINCIPES GÉLATINEUX DES FRUITS.

Principes immédiats ternaires des végétaux. — Cellulose, propriétés, preparation, action de l'eau, des acides et des alcalis. — Examen chimique des bois. — Altération spontanée des matières ligneuses, moyens de préservation. — Amidon, constitution du grain d'amidon. — Propriétés de l'amidon, action de la chaleur, action de l'eau, empois, action des bases, action des acides, conversion en dextrine. — Extraction de l'amidon, 1° des pommes de terre, 2° des céréales. — Inuline, préparation, propriétés. — Dextrine, préparation, propriétés, applications. — Gommes, principes constituants des gommes, arabine, cérasine, bassorine. — Principes gélatineux des fruits, pectose, pectine, parapectine, métapectine, acides pectosique, pectique, parapectique, métapectique. — Pectase. — Théorie de la formation des gelées végétales.

---

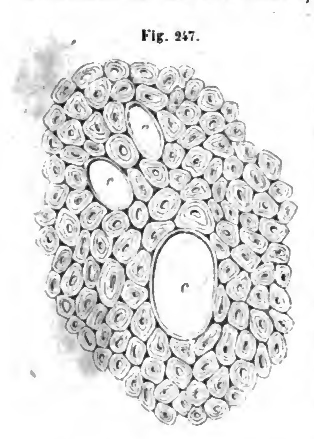
§ 1048. Parmi les produits qu'on retire du règne organique, les uns, par leurs apparences, par leur manière d'être, se rapprochent des composés de la nature minérale, avec lesquels ils se confondent en quelque sorte. Ces produits présentent une composition définie et des caractères parfaitement tranchés; lorsqu'ils affectent l'état solide, ils cristallisent en général, ou du moins sont susceptibles de former des combinaisons cristallisables; liquides, ils se volatilisent sans décomposition : constituant, dans l'un et l'autre cas, de véritables espèces, l'étude de leurs transformations intéresse le chimiste au plus haut degré. Les autres, incristallisables, nécessaires pour la plupart à l'accomplissement des phénomènes de la vie, se modifiant avec la plus grande facilité sous des influences souvent très-faibles, offrent au physiologiste un intérêt puissant; mais leur étude n'a pour le chimiste qu'un intérêt secondaire.

Ces corps, qui sont neutres, jouent pour la plupart un rôle considérable dans les applications industrielles et dans l'économie de la nature; c'est par eux que nous commencerons l'étude des matières organiques. Cette marche nous offre un avantage, en ce que, par les modifications que ces produits éprouvent de la part des réactifs, ils fournissent des composés plus simples et par suite mieux définis, que nous examinerons d'une manière approfondie.

CELLULOSE. Éq. = 2025,0 ou 162.

§ 1049. Lorsqu'on examine attentivement les organes des jeunes plantes, en s'aidant du microscope, on aperçoit, au milieu des liquides qui constituent la séve du végétal, des points flottants qui se dilatent graduellement en prenant l'aspect de véritables sacs, s'accolant les uns aux autres, et finissant par former un véritable tissu qui présente une certaine régularité (*fig.* 247). On donne à ce dernier, en raison de cette structure particulière, le nom de *tissu cellulaire*. Quelquefois il s'établit d'une cellule à l'autre, dans le sens de la longueur, une libre communication, par suite de la rupture des diaphragmes qui formaient les surfaces de contact : il en résulte alors de véritables vaisseaux. Tel est le résultat que nous présentent les plantes textiles (lin, chanvre, etc.). On donne à ce tissu, pour le distinguer du précédent, le nom de *tissu vasculaire*.

Fig. 247.



Ce tissu, quelle que soit son apparence, présentant la même composition dans tous les végétaux, a reçu des chimistes le nom de *cellulose*. Non-seulement cette matière existe dans les plantes, mais on la trouve encore dans un grand nombre d'animaux inférieurs. Il résulte, en effet, des recherches de M. Payen, de MM. Lœwig et Köliker, et d'un travail plus récent de M. Berthelot, que l'enveloppe de plusieurs animaux inférieurs est formée d'une

substance qui présente la composition et les propriétés fondamentales de la cellulose.

Cette matière, qu'on peut retirer facilement à l'état de pureté de la moelle du sureau, du papier de riz et des fibres des plantes textiles, est un produit ternaire formé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène dans les proportions qui servent à constituer l'eau.

Cette composition est identique à celle de l'amidon et de la dextrine, ainsi que nous aurons l'occasion de le constater dans ce chapitre. Comme ces produits, par simple fixation d'eau, la cellulose peut se convertir en glucose.

§ 1050. La cellulose à l'état de pureté est blanche, solide, diaphane, insoluble dans l'eau froide, l'alcool, l'éther et les huiles grasses ou volatiles. Sa pesanteur spécifique est plus grande que celle de l'eau.

Lorsqu'elle présente une faible agrégation, comme dans certaines variétés de lichens, une ébullition prolongée avec de l'eau la convertit en dextrine.

La liqueur d'un beau bleu violacé qui prend naissance lorsqu'on abandonne au contact de l'air des copeaux de cuivre imprégnés d'une dissolution d'ammoniaque caustique, dissout la cellulose avec la plus grande facilité. Cette dernière se sépare, sous la forme de flocons, lorsqu'on sature l'ammoniaque par un léger excès d'acide chlorhydrique. Ce réactif est d'un emploi très-précieux dans l'étude des matières celluliques, en ce qu'il nous permet de séparer dans l'analyse des végétaux la cellulose de matières analogues et d'y démontrer l'existence de celluloses isomériques.

L'acide sulfurique concentré la désagrége à froid sans la colorer; elle devient alors soluble dans l'eau, se transformant encore en dextrine. L'acide phosphorique concentré se comporte d'une manière entièrement analogue.

L'acide acétique concentré et bouillant ne la désagrége pas.

Les dissolutions alcalines étendues n'exercent pas d'action sensible sur la cellulose; il en est de même d'une solution aqueuse de chlore. C'est sur ces propriétés que sont fondées les opérations du blanchiment, des étoffes de coton, de chanvre et de lin.

Cette action, quoique se produisant avec lenteur, n'en est pas moins réelle, et l'expérience démontre qu'un contact trop prolongé

de ces substances finit par désagréger la cellulose et la détruire complétement.

L'acide azotique fumant fournit à froid, par son contact avec la cellulose, une substance fort remarquable qui possède la propriété de faire explosion lorsqu'on la chauffe ou qu'on touche un point de sa masse avec un corps incandescent. Ce produit peut se préparer avec la plupart des matières ligneuses; on le désigne sous le nom de *pyroxyle*, de *pyroxyline* ou de *fulmi-coton*.

Il est préférable de substituer à l'acide azotique pur un mélange d'acides azotique et sulfurique au maximum de concentration. Les proportions qui paraissent le mieux convenir, sont 3 volumes d'acide azotique pour 5 volumes d'acide sulfurique.

La composition de ces produits varie dans certaines limites suivant les conditions dans lesquelles ils ont été obtenus. Toutefois, comme il ne se dégage aucun gaz dans la réaction qui leur donne naissance, on peut en conclure qu'ils renferment les éléments de la cellulose, plus un certain nombre de fois les éléments de l'acide azotique, moins un nombre égal d'équivalents d'eau.

Les recherches récentes de M. Béchamp ont démontré de la manière la plus nette que, dans l'action réciproque de la cellulose et de l'acide azotique fumant, il se forme plusieurs produits distincts dont la constitution est entièrement différente de celle des composés qui prennent naissance dans l'action réciproque de ce même acide et de certaines substances telles que la benzine, la naphtaline, l'hydrate de phényle, l'acide benzoïque, etc., qui échangent une ou plusieurs molécules d'hydrogène contre un nombre égal de molécules de vapeur nitreuse. Ici la cellulose perd successivement divers équivalents d'eau qui se trouvent remplacés par un nombre égal d'équivalents d'acide azotique; et ce qui démontre ce fait de la façon la plus évidente, c'est qu'en faisant réagir l'acide sulfhydrique sur ces différentes celluloses nitriques, il y a réduction d'acide azotique, formation d'eau et reproduction de la cellulose, résultat que ne fournit aucune des substances dérivées par la substitution de la vapeur nitreuse à l'hydrogène. Ces composés peuvent être par conséquent assimilés, et par leur mode de formation et par la reproduction de la substance primitive, aux éthers, aux corps gras, etc., ainsi que nous aurons occasion de le démontrer plus tard.

La composition des différentes celluloses nitriques peut être exprimée par les formules

Cellulose trinitrique..............	$C^{24}H^{17}O^{17}$, $3AzO^5$,
Cellulose tétranitrique............	$C^{24}H^{16}O^{16}$, $4AzO^5$,
Cellulose pentanitrique (pyroxyle).	$C^{24}H^{15}O^{15}$, $5AzO^5$.

Quoi qu'il en soit, on peut facilement se rendre compte des propriétés explosives de ces composés. Ceux-ci renferment, en effet, tout à la fois des éléments très-combustibles, hydrogène et carbone, ainsi qu'un élément très-comburant, l'oxygène, qui, par leur union mutuelle, peuvent donner naissance à des composés gazeux occupant, à la température de la détonation, un volume considérable relativement à celui de la substance qui a servi à les produire.

On avait pensé qu'il serait possible de substituer le pyroxyle à la poudre ordinaire dans les armes à feu, mais de nombreuses expériences ont démontré qu'en raison de l'instantanéité de la combustion, cette substitution était loin de réaliser les avantages qu'elle semblait promettre. En outre, la préparation de cette substance, si simple lorsqu'on n'opère que sur de petites quantités de matière, présente de graves dangers lorsqu'on vient à l'appliquer sur une grande échelle.

Le pyroxyle n'est attaqué par l'acide azotique concentré qu'avec beaucoup de lenteur; à la température ordinaire, il s'y dissout à chaud en s'y modifiant et répandant des vapeurs nitreuses. L'eau et l'acide sulfurique précipitent de cette dissolution une poudre blanche très-inflammable, qui n'a pas été analysée.

Le pyroxyle se dissout à une température inférieure à 100 degrés dans l'acide sulfurique, d'une densité de 1,7 et donne une liqueur incolore, tandis que la cellulose pure lui donne une teinte brune. Cette observation permet de reconnaître des traces de cellulose inaltérée dans le coton-poudre.

En modifiant la préparation du fulmi-coton, en remplaçant, par exemple, le mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique fumants par un mélange d'azotate de potasse et d'acide sulfurique au maximum de concentration dans le rapport en poids de 8 à 12, on obtient un produit doué de propriétés fort curieuses, soluble en assez forte proportion dans l'éther alcoolisé, qui a reçu, dans ces

derniers temps, d'importantes applications, notamment en chirurgie et en photographie. Ce produit, auquel on donne le nom de *collodion,* laisse dégager le dissolvant lorsqu'on l'expose à l'air, et se dépose en se contractant sous la forme d'un vernis fort adhérent, complétement imperméable à l'eau.

L'éther alcoolisé n'est pas le seul liquide capable de dissoudre cette substance; les acétates d'éthyle et de méthyle, ainsi que l'acétone, la dissolvent avec facilité.

§ 1051. La composition chimique de la cellulose, de quelque source qu'elle provienne, est représentée par la formule

$$C^{12}H^{9}O^{9}+HO;$$

mais les propriétés de cette substance sont bien loin d'être les mêmes suivant la nature des substances qui ont servi à sa préparation.

La cellulose, bien que possédant une même composition quelle que soit son origine, lorsqu'elle est entièrement débarrassée des matières étrangères qui l'accompagnent, ne présente pas toujours des propriétés identiques. M. Payen, à qui l'on doit des travaux considérables sur cette substance, travaux qui ont jeté le plus grand jour sur sa constitution, fut conduit à expliquer ces anomalies par les différences d'agrégation que présente ce produit.

M. Fremy, qui dans ces derniers temps a repris l'étude de cette question, admet l'existence de plusieurs celluloses isomériques, qui formeraient les fibres ligneuses, le tissu cellulaire et les vaisseaux proprement dits. Ces matières que les végétaux renferment en proportions variables seraient, en outre, incrustées de certaines substances de composition ternaire ou quaternaire, douées de cohésions très-variables, et dont on peut, par suite, débarrasser plus ou moins facilement ces tissus.

En appliquant le réactif ammoniaco-cuivrique de Schweitzer à l'étude des tissus végétaux, M. Fremy s'est assuré que la partie externe des cellules s'y dissolvait avec facilité, tandis que la partie interne refusait de s'y dissoudre. Cette dernière, bien différente de la cellulose, possède tous les caractères d'une substance que nous décrirons plus loin, sous le nom de *pectose*. Ce résultat peut encore être mis en évidence en traitant le tissu cellulaire soit par de l'acide sulfurique affaibli, soit par une dissolution étendue de

potasse caustique, la pectose se changeant soit en pectine, soit en pectate alcalin, tandis que la cellulose, qui dans ces circonstances n'est nullement modifiée par ces réactifs, reste à l'état d'isolement. Il a reconnu de plus que la moelle de sureau, qu'on considère comme de la cellulose sensiblement pure et qui possède une composition identique, est complétement insoluble dans le réactif de Schweitzer. Cette substance offrirait donc une organisation toute spéciale bien différente des fibres ligneuses, des fibres corticales et du tissu cellulaire.

Un examen approfondi des divers tissus des végétaux nous apprend que chacun présente une composition et des propriétés spéciales, qui dépendent en quelque sorte du rôle physiologique qu'il est destiné à jouer dans la végétation. C'est ainsi que le bois, qu'on avait considéré comme de la cellulose plus ou moins imprégnée d'incrustations organiques et minérales, peut être séparé, grâce à l'intervention de certains réactifs, en trois produits parfaitement distincts, savoir :

1°. Des fibres;

2°. Un tissu particulier connu sous le nom de *tissu cellulaire;*

3°. Enfin des vaisseaux proprement dits.

Cette séparation peut s'effectuer facilement à l'aide de la méthode suivante, que l'on doit à M. Fremy. On peut obtenir les vaisseaux ligneux débarrassés de toute autre substance en faisant agir successivement sur le bois, 1° une dissolution étendue de potasse caustique qui dissout le tannin, les substances albumineuses et les composés pectiques; 2° de l'acide chlorhydrique dont on augmente le degré de concentration jusqu'à ce qu'on arrive à l'acide fumant; ce réactif, qui dissout le tissu utriculaire, rend en outre les fibres ligneuses solubles dans le réactif ammoniaco-cuivrique; 3° et finalement de l'acide sulfurique au maximum de concentration qui dissout les dernières portions des utricules et des fibres qui ont échappé à l'action de l'acide chlorhydrique et du réactif cuivrique.

La matière qui forme le résidu de ces divers traitements, après des lavages à l'eau, à l'alcool et à l'éther, constitue un principe immédiat bien défini, que M. Fremy désigne sous le nom de *vasculose*. Cette matière, qui se caractérise par une insolubilité com-

plète dans les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés, ainsi que dans le réactif de Schweitzer, disparaît au contraire avec la plus grande facilité dans une dissolution concentrée bouillante de potasse caustique.

La substance utriculaire insoluble dans les conditions ordinaires, dans la liqueur ammoniaco-cuivrique, devient facilement attaquable par ce réactif, lorsqu'elle a été soumise à l'action successive des acides et des alcalis, ce qui permet de la séparer à l'état de pûreté. Il en est de même en ce qui concerne le tissu ligneux, qui forme les rayons médullaires. M. Fremy désigne cette substance sous le nom de *paracellulose*.

Cette substance, ainsi que la précédente, se dissout complétement, à l'aide de la chaleur, dans une dissolution concentrée de potasse caustique, ce qui permet d'isoler dans un état de pureté parfaite la matière qui constitue les fibres ligneuses et que nous désignons sous le nom de *fibrose*. A cet effet, on introduit dans un ballon de verre des copeaux de bois, sur lesquels on verse une dissolution de potasse caustique, et l'on chauffe en ayant soin de ne pas dépasser la température à laquelle les fibres ligneuses se trouveraient elles-mêmes altérées.

En opérant avec précaution, on voit disparaître le tissu ligneux, ainsi que les rayons médullaires, et si l'on soumet la masse à des lavages répétés, on obtient finalement à l'état de blancheur parfaite les fibres dont on achève la purification en les traitant successivement par l'eau, l'alcool et l'éther.

Cette dernière substance est caractérisée par son insolubilité dans une liqueur alcaline concentrée, qui dissout les vaisseaux et les rayons médullaires ; par sa solubilité dans l'acide sulfurique concentré, qui ne dissout pas les vaisseaux ligneux ; par son insolubilité dans la liqueur ammoniaco-cuivrique, qui dissout immédiatement la cellulose et qui n'attaque les fibres ligneuses que lorsqu'elles ont été modifiées par l'action des réactifs.

L'action de l'acide sulfurique au maximum de concentration établit une distinction très-nette entre la fibrose et la cellulose. En effet, lorsqu'on broie cette dernière avec cè réactif, elle se désagrége et se transforme en un produit gommeux entièrement soluble dans l'eau, qui n'est autre chose que la dextrine; tandis que si, placée dans les mêmes circonstances, la fibrose se dissout

dans l'acide, elle s'en sépare par l'addition de l'eau sous forme d'une gelée complétement insoluble.

Les différents organes qui constituent les végétaux, différents par leurs formes et leurs fonctions physiologiques, ont donc pour base des principes immédiats qui diffèrent aussi par leurs propriétés, quoique ayant une composition centésimale identique. Faut-il voir maintenant dans ces organes si divers des états isomériques ou des différences d'agrégation? c'est à des recherches ultérieures à le décider.

§ 1052. A côté de la cellulose et des différents principes que nous venons d'examiner sommairement, on rencontre dans les bois une proportion variable d'une substance azotée soluble ou du moins possédant une faible cohésion. Cette matière, susceptible d'une altération facile, entraîne les différentes parties du bois dans sa décomposition. De plus, en raison même de sa nature azotée, celle-ci devient un véritable aliment pour les insectes qui, envahissant le bois, en amènent également la destruction. C'est, en outre, aux dépens de ces matières azotées que se développent à la surface et jusqu'au centre du bois les moisissures et diverses végétations cryptogamiques qui tendent encore à le désagréger.

La cause principale de l'altération des bois résidant dans la présence des matières azotées qu'ils renferment, on peut en conclure avec certitude que les agents qui servent à la conservation des matières animales devront également préserver les bois d'une altération ultérieure. Si donc on fait pénétrer dans le bois des substances qui, par leur union avec la matière azotée, la rendent complétement inerte, on pourra prévenir sa décomposition.

Toute la difficulté consiste à faire pénétrer l'agent antiseptique dans l'intérieur des cellules, des fibres, des vaisseaux, et dans les interstices qui les séparent.

On peut employer à cet usage les huiles fixes et volatiles, les résines, l'acide pyroligneux, le sulfate de fer, le pyrolignite de fer, le bichlorure de mercure, etc.

Pour faire pénétrer ces différentes substances dans le bois, on peut employer différents procédés. M. Bréant fait intervenir une pression plus ou moins forte à la surface du liquide dans lequel plongent les pièces.

M. Moll conseille de raréfier l'air dans les pores du bois par une

injection de vapeur, puis à remplacer cette dernière par une dissolution renfermant la substance préservatrice.

Enfin M. Boucherie conçut l'ingénieuse idée d'employer la force ascensionnelle de la séve pour faire pénétrer dans toutes les parties du bois la substance destinée à en opérer la conservation. A cet effet, on pratique à la partie inférieure de l'arbre une entaille qu'on entoure d'un sac formé d'une matière imperméable, dans lequel on place la liqueur qui doit le pénétrer. Il suffit de réserver un bouquet de feuilles à la partie supérieure pour que l'aspiration soit suffisante.

En introduisant successivement dans le végétal des liquides susceptibles de réagir l'un sur l'autre, et de produire par double décomposition des produits colorés, on peut obtenir des nuances si variées et si remarquablement accidentées, qu'on avait espéré tout d'abord en tirer un parti fort avantageux pour l'ébénisterie; l'expérience n'a malheureusement pas fourni les résultats qu'on était en droit d'espérer de ce procédé.

Lorsque le bois est soumis à des alternatives de sécheresse et d'humidité, il se désagrége et finit par s'égrener facilement sous les doigts; il pourrit, comme on dit. Les plantes répandues sur le sol se transforment dans ces conditions en *terreau*. Les végétaux herbacés qui se développent au fond des marais passent à l'état de *tourbe*. Cette tourbe et ce terreau renferment de l'acide ulmique en proportions notables.

Dans le sein de la terre, les végétaux enfouis éprouvent des altérations bien plus profondes encore, ils donnent alors naissance à des produits divers qui forment les *lignites*, la *houille* et l'*anthracite*.

Les bois renferment, outre le carbone, l'hydrogène et l'oxygène, qui constituent leur partie combustible, un certain nombre de substances minérales fixes, qui restent par la combustion sous la forme de cendres. La proportion de ces dernières, toujours très-faible, varie dans le même végétal. C'est ainsi que les feuilles et l'écorce laissent plus de cendres que les branches, et que ces dernières en donnent plus que le tronc.

La cellulose sensiblement pure, telle qu'on la rencontre dans les vieux chiffons de coton ou de chanvre, est employée à la fabrication du papier. Ces derniers, après avoir été lessivés, sont soumis

à des opérations mécaniques dont le but est de détruire en grande partie les filaments de la cellulose et d'amener cette substance à un grand état de division. Cette matière, réduite en pâte et blanchie, est ultérieurement convertie en papier par des méthodes diverses, dont une description, même sommaire, ne saurait trouver place dans cet ouvrage.

AMIDON. Éq. = 2025,0 ou 162.

§ 1053. On rencontre dans les cellules de certaines plantes une substance blanche affectant la forme de grains arrondis, à laquelle on donne le nom d'*amidon* ou de *fécule amylacée*. C'est principalement dans les tubercules de la pomme de terre et dans les graines des céréales que cette substance existe en proportions un peu considérables, c'est aussi de ces matières qu'on l'extrait pour les besoins de l'industrie.

On donne plus particulièrement le nom de *fécule* à la substance amylacée qu'on extrait de la pomme de terre, de l'igname, des batates, etc.; celui d'*amidon* s'applique d'ordinaire au produit que contiennent les graines des céréales, des légumineuses, etc.

De quelque plante qu'on retire la fécule, on lui trouve des propriétés identiques.

Leuwenhoeck, examinant au microscope les grains d'amidon, reconnut que ceux-ci possèdent une forme ovoïde (*fig.* 248) et présentent deux points singuliers auxquels on donne le nom de *hiles*. Des expériences d'optique ont démontré que ceux-ci étaient disposés de telle sorte, que la ligne qu'on y fait passer constitue un axe de symétrie de la substance. L'amidon diffère donc complétement, par sa texture, de la matière pulvérulente qui constitue les précipités chimiques ordinaires.

Fig. 248.



M. Raspail, dans un travail considérable sur la fécule, considéra chaque grain comme formé d'une enveloppe solide contenant un

liquide de nature gommeuse. Il résultait de là que les transformations que subit l'amidon étaient le résultat d'opérations mécaniques qui déchiraient les petites vessies et en faisaient sortir le liquide; les pellicules minces qui servaient d'enveloppes grossissaient en s'humectant, et donnaient à l'empois sa consistance.

Par des expériences microscopiques plus récentes, M. Payen a démontré que chaque grain d'amidon est formé de plusieurs pellicules superposées. En pressant la matière entre deux corps durs (*fig.* 249), on la déchire; les fractures ont toutes lieu en passant par le point central. C'est par le hile, sorte de conduit. que le granule reçoit sa nourriture. Cette augmentation paraît intermittente, car les granules sont composés de couches concentriques de densités et de cohésion différentes.

Fig 249.



Les grains d'amidon ont des formes et des grosseurs variables; l'amidon de la pomme de terre est le plus gros. Les grains formés par les tubercules des grosses pommes de terre de Rohan n'ont pas moins de 0,185 de millimètre de diamètre.

La fécule des autres plantes est en grains infiniment plus petits; dans la betterave et les plantes aqueuses le grain n'a guère, en général, que 0,045 de millimètre de diamètre.

Enfin, les grains d'amidon du *Chenopodium quinoa* n'ont que 0,002 de millimètre de diamètre.

§ 1054. L'amidon, privé de toute l'eau qu'il peut retenir, présente la composition suivante :

$$C^{12}H^{9}O^{9}, HO.$$

L'amidon, tel qu'il vient d'être extrait de la pomme de terre ou du froment, après avoir été lavé et placé sur un corps poreux susceptible d'absorber l'eau qui mouille les grains, contient, après vingt-quatre à trente heures, les $\frac{45}{100}$ de son poids d'eau, ce qui correspond à 15 équivalents d'eau pour 1 de fécule sèche.

Cet hydrate est donc representé par

$$C^{12}H^{9}O^{9}, HO + 15HO.$$

La fécule, conservée pendant quelque temps à l'air dans des

magasins secs, en retient encore environ 18 pour 100, ce qui correspond à 4 équivalents d'eau pour 1 de fécule sèche.

Cet hydrate a donc pour formule

$$C^{12}H^{9}O^{9},\ HO + 4\,HO.$$

Placée dans le vide sec à une température de 15 à 20 degrés, la fécule perd deux nouveaux équivalents d'eau, présentant alors la composition

$$C^{12}H^{2}O^{2},\ HO + 2\,HO.$$

Chauffée à 125 degrés dans le vide sec, elle perd encore 2 équivalents d'eau, mais elle en garde obstinément un dernier, qu'on ne saurait lui enlever sans la détruire.

Sa composition est alors représentée par la formule

$$C^{12}H^{2}O^{2},\ HO.$$

Dans ce dernier état, la fécule se présente sous la forme d'une poussière très-ténue qui vole dans l'air; elle est alors très-hygrométrique. Exposée pendant quelque temps au contact de l'atmosphère, elle reprend 4 équivalents d'eau.

§ 1055. Une température comprise entre 200 et 210 degrés modifie complétement les propriétés de la fécule, sans en changer la composition; elle devient soluble, et constitue un produit isomérique auquel on a donné le nom de *dextrine*.

Si, au lieu d'opérer avec de la fécule préalablement séchée à 125 degrés dans le vide, on prend la fécule contenant 4 équivalents d'eau, et surtout si l'on opère dans un tube fermé, la transformation précédente s'effectue à une température moins élevée, à 150 degrés environ.

On a désigné sous le nom de *dextrine* l'amidon ainsi modifié en raison de la propriété que possède cette substance, lorsqu'elle est dissoute et placée dans un tube terminé par deux plaques parallèles, de dévier le plan de polarisation vers la droite plus qu'aucune autre de celles que nous connaissons.

Si l'on prend 1 partie de fécule, qu'on la délaye dans 15 parties d'eau, et qu'on élève graduellement la température en ayant soin d'agiter sans cesse, aucun changement ne se manifeste avant que le mélange ait atteint une température d'environ 50 degrés.

A 60 degrés, la suspension de l'amidon dans le liquide devient plus facile. Enfin à 75 degrés, l'eau s'épaissit et se prend en une masse pâteuse. Cette masse constitue l'*empois*.

Cet empois est formé par l'exfoliation des grains d'amidon, ceux-ci se gonflant d'abord et se brisant ensuite : si l'on refroidit cette espèce de colle, elle diminue beaucoup de volume, les feuillets se resserrent, et l'eau qui se trouvait emprisonnée tout à l'heure, peut maintenant s'écouler facilement.

L'amidon, même très-étendu dans l'eau, conserve, comme on le voit, entre ses particules de telles relations, qu'il suffit d'un abaissement de température pour les faire contracter et les agréger entre elles; celles-ci n'étaient donc pas dissoutes dans l'eau sous l'influence de la chaleur, comme devait le faire soupçonner la transparence et la limpidité de la liqueur, et ce qui le prouve, c'est que si, au lieu d'employer des filtres ordinaires, on se sert, comme l'a fait M. Payen, des radicelles d'un bulbe de jacinthe, toute la fécule est arrêtée, et il ne passe que de l'eau pure.

Si, au lieu d'employer de l'eau pure, on prend de l'eau alcalisée, les grains se gonflent considérablement, et au bout de vingt-quatre heures ils occupent un volume égal à 70 ou 75 fois leur volume primitif : l'eau acidulée au moyen d'acide sulfurique, par exemple, produit des effets analogues.

Si, au lieu de chauffer la fécule dans l'eau à 70 ou 75 degrés, on porte la température à 125 ou 130 degrés, on n'obtient encore que de l'empois. Vers 150 degrés, la fécule semble se dissoudre et forme un liquide fluide et transparent. Par le refroidissement, il se dépose une grande quantité de petits granules qui se redissolvent dans l'eau à 75 degrés.

Si, au lieu de s'arrêter à 150 degrés, on va jusqu'à 160 degrés, la fécule se convertit presque entièrement en dextrine.

A 180 degrés, la dextrine se transformerait à son tour en sucre, mais il faudrait alors que l'action simultanée de la chaleur et de l'eau fût longtemps prolongée.

L'amidon en grains, l'empois et la dextrine sont identiques sous le rapport de la composition chimique, mais diffèrent complétement sous le rapport de l'agrégation. L'empois refroidi, comme nous l'avons dit, met en liberté de l'eau gommeuse qui contient de la dextrine, tandis que les téguments qui étaient en suspension

se resserrent. En effet, toute la matière amylacée n'est pas décomposée au même moment, et tandis que des grains se transforment complétement et passent à l'état de dextrine, d'autres ne font que se désagréger et se transforment en empois.

La dissolution d'iode est un réactif précieux pour suivre, dans ses différentes phases, la décomposition de l'amidon.

Dans de l'empois, qui est de la fécule déjà un peu désorganisée, la dissolution de l'iode donne une coloration bleue, mais la nuance de la liqueur tire un peu sur le violet. Si l'empois a été maintenu quelque temps à 100 degrés, l'amidon, rendu en partie soluble, prendrait alors une nuance violacée. L'ébullition a-t-elle été plus longtemps prolongée, de manière à désorganiser presque entièrement l'amidon, il ne se manifeste plus qu'une nuance rouge. Enfin, lorsque l'amidon a été complétement désorganisé, que sa transformation en dextrine est entièrement opérée, la liqueur ne donne plus de coloration par l'addition de l'iode. Ces nuances diverses permettent donc de juger des progrès de l'opération dans la transformation de l'amidon en dextrine.

Si l'on chauffe la liqueur bleue, elle perd de l'intensité de sa couleur à mesure que la température s'élève. Enfin, à 80 ou 85 degrès, la coloration disparaît, pour reparaître de nouveau par le refroidissement.

La dissolution bleue exposée au soleil se décolore, comme sous l'influence de la chaleur, mais ici la décoloration se produit sans retour; cela tient à ce que l'iode, comme on sait, passe dans l'eau, sous l'influence des rayons solaires, à l'état d'acide iodhydrique.

L'action des acides étendus sur l'amidon donne lieu à la formation de nouveaux produits; si l'on ajoute à de l'empois de l'acide chlorhydrique ou mieux de l'acide sulfurique étendu d'eau, et qu'on fasse passer à travers ce mélange un courant de vapeur aqueuse, l'amidon se change d'abord en dextrine, puis bientôt après en sucre de raisin.

Si l'on emploie de l'amidon à l'état solide et de l'acide sulfurique concentré, il se forme une combinaison cristallisable.

L'acide azotique monohydraté dissout l'amidon et forme un composé dérivé de cette substance par la substitution de 1 équivalent de vapeur nitreuse à 1 équivalent d'hydrogène; la matière ainsi produite porte le nom de *xyloïdine*. Si l'on emploie un excès d'acide,

et si l'on chauffe, la xyloïdine est détruite, il se dégage des vapeurs rutilantes, et l'on obtient, comme produit final, de l'acide oxalique. Entre la xyloïdine et l'acide oxalique, il se forme des produits intermédiaires assez nombreux dont nous ne parlerons pas ici.

§ 1056. L'amidon peut s'extraire soit de la pulpe des pommes de terre, soit de la farine des céréales. Dans le premier cas, on place la pulpe des pommes de terre sur un tamis, puis on la malaxe avec de l'eau, soit à la main, soit à l'aide de procédés mécaniques. Le liquide en s'écoulant entraîne une matière blanche qui forme, au fond des vases dans lesquels on le reçoit, une couche cohérente et facile à séparer du liquide. Ce dernier présente toujours une coloration brune plus ou moins foncée, résultant de l'action de l'oxygène atmosphérique sur des substances qui existaient à l'état de dissolution dans les tubercules. On enlève alors cette eau, qu'on remplace par de l'eau pure, on agite fortement pour remettre la fécule en suspension, puis on abandonne au repos. On répète cette opération deux ou trois fois, en ayant soin d'enlever à la fin avec une racloire la partie superieure du dépôt, qui renferme toujours des débris de pulpes, substances qui sont plus légères que l'amidon. La couche dure de fécule est alors découpée en morceaux, qu'on laisse égoutter pendant vingt-quatre heures, puis on les porte sur une aire en plâtre qui absorbe la majeure partie de l'eau : on introduit enfin la matière dans des séchoirs à air libre; au bout de six semaines on termine la dessiccation par une exposition au séchoir à air chaud.

On peut retirer l'amidon de la farine des céréales par deux procédés bien distincts : le premier est connu sous le nom d'*extraction par fermentation*, le second d'*extraction par lavage*.

Le premier consiste à délayer des farines avariées dans de grandes cuves, avec des eaux provenant d'une fermentation précédente, et qu'on désigne sous le nom d'*eaux sûres;* celles-ci, renfermant des substances particulières qui jouent le rôle de ferment, ont pour but d'activer la décomposition des substances qui accompagnent l'amidon, et par suite d'isoler cette substance. Le gluten, substance azotée très-complexe, et par conséquent très-altérable, se transforme, en effet, graduellement en une série de produits solubles, tandis que, dans les mêmes circonstances, l'a-

midon n'éprouve aucune altération, ou n'en éprouve du moins qu'une très-lente.

Au bout de quinze jours au moins et de trente au plus, le gluten est devenu complétement soluble, la fermentation est terminée ; rien n'est plus facile alors que de séparer l'amidon : il suffit, pour cela, de le soumettre à des lavages successifs ; on l'égoutte ensuite, puis on le dessèche ainsi que nous venons de l'indiquer.

Le procédé d'extraction par lavage, qu'on doit à M. Émile Martin, consiste à former avec la farine une pâte consistante, et à soumettre cette pâte à un lavage continu sur un tamis : l'eau qui s'écoule à travers ses mailles entraîne tout l'amidon que contient la pâte. Comme le dépôt renferme toujours de petites quantités de gluten, on le soumet à une fermentation de vingt-quatre heures, au moyen du levain, fourni par une opération précédente. On emploie, pour purifier et dessécher l'amidon, les mêmes opérations que précédemment. Par cette seconde méthode, le froment donne au moins 50 pour 100 d'amidon de bonne qualité, tandis que la précédente en fournissait à peine 40. Elle présente, en outre, un avantage : c'est de permettre d'isoler le gluten, qui constitue l'élément nutritif des farines, et qu'on peut employer à la fabrication des pâtes, telles que semoule, vermicelle, macaroni, etc., tandis que, dans la méthode précédente, ce gluten se trouvait entièrement perdu.

INULINE.

§ 1057. Les topinambours, les tubercules de dahlia, les racines de chicorée, de pirèthre, et particulièrement la racine d'aunée, renferment une substance sensiblement insoluble dans l'eau froide comme l'amidon, mais soluble dans l'eau bouillante sans donner d'empois et sans bleuir par l'addition d'une solution aqueuse d'iode ; on donne à ce produit le nom d'*inuline*. On l'extrait des plantes fraîches qui la renferment à la manière de l'amidon.

On peut également l'extraire des plantes sèches, en épuisant ces dernières par l'eau bouillante, filtrant la décoction aussi rapidement que possible, et évaporant à consistance de sirop ; l'inuline se sépare par le refroidissement.

C'est une poudre blanche et fine entièrement semblable à l'a-

midon. Elle est dépourvue d'odeur et de saveur. Peu soluble dans l'eau froide, elle se dissout en forte proportion dans l'eau bouillante. L'alcool ne la dissout pas. L'analyse lui assigne la même composition qu'à l'amidon.

L'eau, par une ébullition prolongée, la convertit en un sucre incristallisable et fermentescible; les acides dilués opèrent plus rapidement cette transformation.

Chauffée un peu au-dessus de 100 degrés, l'inuline fond et se transforme en une matière poisseuse dont la saveur est douceâtre; cette dernière se dissout facilement dans l'eau froide.

L'eau de chaux, le chlorure d'étain, l'acétate de plomb, les sels de mercure et d'argent, le tannin ne précipitent pas la dissolution d'inuline; on obtient un précipité blanc volumineux en ajoutant au mélange d'inuline et d'acétate de plomb de l'ammoniaque.

L'acide azotique la convertit à l'ébullition en acide oxalique, sans trace d'acide mucique.

DEXTRINE. Éq. = 2025,0 ou 162.

§ 1058. Nous avons vu précédemment sous quelles influences diverses l'amidon se transforme en dextrine. Parmi les agents qu'on peut faire intervenir pour opérer cette transformation, deux surtout sont mis à profit pour obtenir cette substance d'une manière véritablement commerciale : ce sont, soit la chaleur seule, soit la chaleur aidée de quelques millièmes d'acide azotique ou d'acide chlorhydrique.

Le premier procédé présente d'assez grandes difficultés, en ce que la fécule exige, pour se transformer en dextrine, une température d'autant plus élevée qu'elle est plus sèche et que, par suite, la coloration augmente d'intensité avec la température. Afin d'obtenir la matière la moins colorée possible, il importe donc d'opérer avec de la fécule qui ne soit pas trop desséchée, et d'accomplir simultanément la réaction sur toute la masse.

Le second procédé, découvert par M. Payen, consiste à imprégner d'abord la fécule de 0,002 d'acide azotique à 40 degrés, et pour le répartir d'une manière uniforme dans toute la masse, on l'étend d'une proportion d'eau telle, que la fécule puisse absorber tout le liquide.

Suivant M. Payen, l'acide azotique peut être remplacé d'une manière avantageuse par l'acide chlorhydrique : la transformation s'effectue dans les mêmes circonstances. L'acide sulfurique pourrait être employé pareillement, mais il fournit de moins bons résultats.

Après avoir été égrenée, la matière est desséchée dans un courant d'air, puis chauffée dans une étuve à une température de 100 à 110 degrés.

La dextrine obtenue par cette méthode est à peine colorée ; elle convient très-bien, par suite, pour les apprêts des étoffes blanches ou teintes en nuances claires.

Elle possède exactement la même composition que la fécule ; elle en diffère complétement en ce qu'elle est soluble dans l'eau à chaud et à froid.

Pure, cette substance est incolore et non colorable par l'iode.

L'acide azotique du commerce la convertit par l'ébullition en acide oxalique.

L'alcool étendu la dissout ; anhydre, il ne la dissout pas.

On peut également l'obtenir par l'action de la diastase, substance azotée qui se développe dans le grain d'orge pendant l'acte de la germination.

A cet effet, on porte à la température de 75 degrés un mélange d'eau et d'orge germée moulue, puis on y verse la fécule petit à petit. Dès que la matière primitivement gélatineuse est devenue complétement liquide, on porte la température à 100 degrés pour arrêter l'action de la diastase qui transformerait la dextrine en glucose. La liqueur soumise à l'action du filtre est concentrée dans une chaudière à vapeur munie d'un agitateur mécanique et amenée à consistance sirupeuse.

La dextrine est employée dans la fabrication de la bière, pour édulcorer les tisanes et dans diverses préparations alimentaires, notamment pour la préparation du pain de luxe.

On s'en sert dans les apprêts des indiennes et des diverses étoffes de coton, encollages, applications de mordants. Enfin on l'emploie, depuis un certain nombre d'années, à la confection de bandes propres à maintenir les fractures. Elle remplace parfaitement la gomme, dont elle possède à la fois la composition et la plupart des propriétés.

GOMMES.

§ 1059. On donne le nom de *gommes* à des produits naturels qui découlent spontanément de certains arbres sous forme de liquides visqueux se solidifiant graduellement au contact de l'atmosphère. Ces substances, qui, par certains caractères extérieurs et par leur mode de formation, se rapprochent des matières résineuses, s'en distinguent nettement par la propriété qu'elles ont de former avec l'eau froide un liquide épais et mucilagineux. Ces corps, qui diffèrent sous plusieurs rapports, jouissent de la propriété commune d'être insolubles dans l'alcool et de se transformer en acide mucique sous l'influence de l'acide azotique.

On a constaté dans les diverses gommes l'existence de trois principes immédiats particuliers qui présentent la même composition que la cellulose, l'amidon et la dextrine, auxquels on a donné les noms d'*arabine*, de *cérasine* et de *bassorine*.

§ 1060. L'*arabine* forme la presque totalité de la gomme arabique et de la gomme de Sénégal. Elle se dissout très-facilement dans l'eau; la dissolution, épaisse, visqueuse, insipide et inodore, laisse par l'évaporation un vernis brillant. Lorsque la dissolution renferme 18 pour 100 d'arabine, elle perd la propriété de passer à travers les filtres. Elle est insoluble dans l'alcool et se transforme en glucose par une ébullition prolongée avec de l'acide sulfurique affaibli.

L'acétate neutre de plomb n'exerce aucune action sur l'arabine.

Le sous-acétate la précipite complétement de sa dissolution aqueuse. Une dissolution très-étendue de sesquichlorure de fer devient jaune quand on y ajoute une solution de gomme, et donne, au bout de quelques heures, un précipité que l'acide azotique ne redissout pas. Une dissolution concentrée d'arabine se prend en une masse gélatineuse, quand on la broie avec le quart de son poids de borax.

L'acide azotique la transforme, à l'aide de la chaleur, en acide mucique.

L'arabine s'extrait de la gomme arabique, qui en est presque exclusivement formée, par des lavages à l'eau, jusqu'à complet épuisement.

L'acide sulfurique concentré transforme l'arabine en une sub-

stance insoluble dans l'eau froide ou bouillante, qui peut à son tour repasser à l'état d'arabine lorsqu'on la chauffe avec des traces de bases telles que la potasse, la soude, la baryte ou la chaux. Pour déterminer cette curieuse modification, dont on doit la découverte à M. Fremy, on verse une dissolution de gomme présentant une grande viscosité dans un cristallisoir à fond plat renfermant de l'acide sulfurique concentré. Le sirop recouvre alors l'acide sans s'y mèler et se transforme complétement, dans l'espace de quelques heures, en une sorte de membrane que l'eau, même bouillante, est incapable de dissoudre.

Ce produit, qui ne présente aucune réaction acide après des lavages multipliés, n'éprouve aucune modification de la part de l'eau lorsqu'on le chauffe au milieu de ce liquide, même sous des pressions supérieures à celle de l'atmosphère. Mais lorsqu'on ajoute à la liqueur une quantité même très-minime d'une base alcaline, il se change immédiatement en une substance soluble qui reste en combinaison avec la base employée.

M. Fremy désigne sous le nom d'*acide métagummique* la membrane insoluble, et réserve celui d'*acide gummique* à la modification soluble.

La gomme, à la manière des composés pectiques que nous étudierons plus bas, dériverait ainsi d'une substance insoluble. Ce n'est donc pas un principe immédiat neutre, comme on l'avait admis pendant longtemps, mais bien un véritable sel neutre résultant de la combinaison de la chaux avec un acide très-faible, l'acide gummique.

Ce dernier, à son tour, se transformerait en une modification isomérique, l'acide métagummique, soit par l'action de la chaleur, soit sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, pour repasser à l'état d'acide gummique par le contact des bases.

Ces expériences toutes récentes, qu'on doit à M. Fremy, jettent un jour tout nouveau sur ces produits de sécrétion et nous expliquent comment les divers échantillons de gomme laissent par la calcination un résidu de 3 à 4 centièmes de chaux caustique.

§ 1061. Lorsqu'on épuise par l'eau froide les gommes qui exsudent généralement des arbres de nos pays, tels que pruniers, abricotiers, cerisiers, etc., on leur enlève une forte proportion d'un produit soluble qui n'est autre que l'arabine, tandis qu'on

obtient un résidu plus ou moins abondant, présentant la même composition que cette substance, mais en différant complétement par son insolubilité dans l'eau froide. Ce dernier, auquel on donne le nom de *cérasine*, se transforme entièrement en arabine par l'ébullition avec l'eau.

Cette transformation s'effectue bien plus rapidement lorsqu'on ajoute à l'eau de petites quantités d'un carbonate alcalin; on observe dans ce cas la formation d'un carbonate calcaire et de gommes entièrement comparables à celles qu'on obtient directement par l'action des bases sur l'acide métagummique.

La cérasine n'est donc pas plus que l'arabine un principe immédiat neutre, elle doit être considérée comme une combinaison de chaux avec l'acide métagummique.

Cette substance est parfaitement identique au produit insoluble obtenu par M. Gélis en chauffant la gomme à 150 degrés; ces deux corps reproduisent la gomme arabique dans les mêmes circonstances. On la rencontre dans le tissu ligneux et dans le péricarpe de quelques fruits; sa modification peut rendre compte de la production des gommes solubles.

§ 1062. Enfin la *bassorine*, qu'on rencontre dans la gomme adragante et dans la gomme de Bassora, se gonfle au contact de l'eau sans s'y dissoudre. On prétend que par une longue ébullition elle se convertit en arabine. La bassorine et la cérasine, de même que l'arabine, se convertissent en glucose sous l'influence de l'acide sulfurique affaibli et en acide mucique par l'action de l'acide azotique.

Quant à cette dernière substance, elle peut, sous l'influence des bases alcalines ou alcalino-terreuses, se transformer en de véritables matières gommeuses solubles, incristallisables, insolubles dans l'alcool comme l'arabine, mais s'en distinguant nettement par la propriété d'être précipitées par l'acétate neutre de plomb, tandis que ce réactif n'exerce, comme on sait, aucune action sur la gomme ordinaire.

Il résulte donc des faits précédents que les parties gélatineuses contenues dans les gommes peuvent se transformer en de véritables substances gommeuses solubles, sous l'influence des bases ou de l'eau bouillante, celles-ci toutefois ne possédant pas toujours des propriétés identiques.

Quant aux gommes solubles, qui sont de véritables composés calcaires, elles paraissent évidemment dériver de produits gélatineux différents et constituer plusieurs termes d'une même série organique.

PRINCIPES GÉLATINEUX DES FRUITS.

§ 1063. On rencontre dans un grand nombre de racines et dans la pulpe des fruits verts une matière insoluble comme la cellulose, qui se transforme, dans l'acte de la maturation, en un produit très-soluble dans l'eau, susceptible de se changer, par l'ébullition avec ce liquide, en une substance qui se prend en gelée par le refroidissement. La matière insoluble est désignée sous le nom de *pectose;* le produit soluble auquel il donne spontanément naissance a reçu le nom de *pectine*. On comprend, d'après ce que nous venons de dire, que s'il est facile d'extraire la pectine contenue dans un végétal; la séparation de la pectose doit, au contraire, présenter des difficultés insurmontables. En effet la pectose, de même que la cellulose dans laquelle elle est contenue, ne se dissolvant dans aucun réactif neutre (eau, alcool, éther, etc.), et de plus éprouvant de la part des réactifs acides et basiques des modifications rapides et profondes ne saurait être isolée. La propriété caractéristique de la pectose est de se transformer en pectine par une courte ébullition avec des acides très-étendus; par là elle se sépare complétement de la cellulose qui, placée dans les mêmes circonstances, présente une résistance bien plus considérable et donne des produits tout à fait distincts.

La pectine existant dans les fruits parvenus à leur maturité peut donc s'extraire de ces derniers; on peut également la retirer des fruits verts, à la condition d'ajouter à l'eau dans laquelle on fait bouillir la pulpe une petite quantité d'acide sulfurique.

§ 1064. Pour l'extraire des fruits mûrs, on en fait écouler par la pression la plus grande quantité de jus possible qu'on clarifie, puis, par des additions successives d'acide oxalique et de tannin, on précipite la chaux et la matière mucilagineuse qui y existent en proportions plus ou moins notables, après quoi l'on verse dans la liqueur éclaircie, soit par la décantation, soit par le filtre, un excès d'alcool qui précipite la pectine sous la forme de longs fila-

ments gélatineux. Cette substance est lavée à l'alcool, dissoute dans l'eau, puis reprécipitée par ce liquide. En répétant plusieurs fois de suite ces traitements, jusqu'à ce que les réactifs n'indiquent plus la présence du sucre ou des acides, on parvient à se procurer de la pectine parfaitement pure. Si l'on partait de la pulpe des fruits verts. il faudrait commencer par la faire bouillir avec une liqueur acide très-étendue, puis, la transformation de la pectose en pectine une fois produite, on opérerait comme nous venons de l'indiquer.

§ 1065. Pure, la pectine est blanche, soluble dans l'eau, neutre aux réactifs colorés, incristallisable; l'alcool la précipite de sa dissolution aqueuse en filaments gélatineux. L'acétate de plomb neutre ne fait naître aucun précipité dans sa dissolution, le sous-acétate la précipite au contraire abondamment, il se forme alors une combinaison de pectine avec l'oxyde de plomb. Suivant M. Fremy, la composition de la pectine serait exprimée par la formule

$$C^{64} H^{48} O^{64}.$$

Lorsqu'on fait bouillir cette substance pendant plusieurs heures avec de l'eau pure, elle se transforme en un produit isomère auquel ce chimiste a donné le nom de *parapectine*. Ce dernière, neutre, incristallisable, soluble dans l'eau comme la pectine, et se précipitant, comme cette dernière, de sa dissolution aqueuse, se confondant en quelque sorte avec elle, en diffère néanmoins en ce que sa dissolution est abondamment précipitée par l'acétate neutre de plomb.

Ce dernier produit s'altère rapidement par l'ébullition avec des acides très-étendus et se métamorphose en une substance incristallisable, très-soluble dans l'eau comme les précédentes et insoluble comme elles dans l'alcool, mais elle s'en distingue en ce qu'elle rougit le tournesol et qu'elle précipite le chlorure de barium, caractères dont ces deux matières sont dépourvues. On donne à cette substance le nom de *métapectine*.

Ces trois substances, pectine, parapectine et métapectine, jouissent de la propriété commune de se transformer, au contact des alcalis, en un acide insoluble, d'apparence gélatineuse, connue longtemps avant leur découverte et désigné sous le nom d'*acide pectique*.

§ 1066. La plupart des végétaux renferment à côté de la pectose un principe azoté, véritable ferment, auquel on donne le nom de *pectase*, qui exerce sur la pectine et ses isomères une action toute spéciale engendrant un acide insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante et se précipitant par le refroidissement sous forme d'une substance gélatineuse à laquelle on donne le nom d'*acide pectosique*. Ce même produit se forme également lorsqu'on fait agir sur la pectine des dissolutions étendues de potasse ou de soude; si les liqueurs alcalines étaient plus concentrées et le contact maintenu plus longtemps, l'acide pectosique se transformerait à son tour en un nouvel acide, insolnble à chaud comme à froid, connu depuis longtemps sous le nom d'*acide pectique*, et qu'on préparait autrefois en faisant bouillir des pulpes de carottes ou de navets pendant un quart d'heure environ avec une dissolution étendue de carbonate de soude. Cet alcali réagit successivement sur la pectose et la pectine et donne finalement un pectate alcalin qu'un acide minéral décompose facilement en mettant en liberté l'acide pectique sous forme d'une gelée qu'on purifie par des lavages à l'eau pure.

Cet acide, par une longue ébullition avec l'eau, se modifie successivement en se transformant à son tour en deux nouveaux acides solubles et de composition plus simple auxquels on a donné les nom d'*acide parapectique* et *métapectique*.

§ 1067. Maintenant il nous sera facile de nous rendre compte de la formation des gelées végétales, et d'en donner en quelque sorte la théorie.

Considérons un fruit vert, pomme ou groseille : le suc qu'il fournit par l'expression ne contient pas la plus légère trace de pectine; dans l'acte de la maturation, la pectose qui y est contenue se convertit graduellement en pectine et même en parapectine, sous l'influence des acides organiques, citrique, malique, etc., qu'il renferme, une partie de cette pectine reste dans le suc, lui donne de la viscosité et masque en partie l'acidité du fruit. Porte-t-on lentement ce suc à l'ébullition, la pectase qui accompagne la pectine réagit sur elle et la transforme en acide pectosique qui, liquide à chaud, devient fortement gélatineux à mesure qu'il se refroidit : de là la formation de la gelée. Les framboises contenant beaucoup plus de pectase que les groseilles, on s'explique dès lors très-bien le rôle important que joue l'addition de ce fruit dans la

préparation des gelées de groseille. La pectase se coagulant quand on la met en présence de l'eau bouillante, et perdant alors toute son activité, vous concevrez qu'il est de toute nécessité d'échauffer graduellement le jus jusqu'à la température de l'ébullition ; vous concevrez pareillement qu'il ne faut pas maintenir trop longtemps cette ébullition, sans quoi l'acide pectosique se modifierait à son tour et donnerait des produits solubles.

S'agit-il de préparer des conserves de fruits, comme il est nécessaire de paralyser l'action de la pectase, on comprend qu'il est nécessaire alors de plonger le fruit dans l'eau bouillante.

Le tableau suivant, extrait du Mémoire de M. Fremy, fait connaître la composition de la pectose et de ses dérivés :

	Formule de la substance libre.
Pectose	Inconnue.
Pectine	$C^{64}H^{40}O^{56}$, 8 HO
Parapectine	$C^{64}H^{40}O^{56}$, 8 HO
Métapectine	$C^{64}H^{40}O^{56}$, 8 HO
Acide pectosique	$C^{32}H^{20}O^{28}$, 3 HO
Acide pectique	$C^{32}H^{20}O^{28}$, 2 HO
Acide parapectique	$C^{24}H^{15}O^{21}$, 2 HO
Acide métapectique	$C^{7}H^{5}O^{7}$, 2 HO

CHAPITRE CINQUANTE ET UNIÈME.

MATIÈRES SUCRÉES. — GLUCOSIDES.

Sucre cristallisable de la canne et de la betterave. — Propriétés physiques. — Combinaison du sucre avec les bases. — Action des acides. — Procédés d'extraction et de purification. — Isomères du sucre de cannes. — Mélitose. — Mycose et tréhalose. — Mélézitose. — Glucose, propriétés physiques et chimiques, préparation. — Lactose ou sucre de lait, propriétés, préparation. — Isomères du glucose. — Sorbine. — Examen de diverses substances sucrées non fermentescibles. — Mannite. — Dulcose. — Phycite. — Quercite. — Pinite. = Glucosides. — Salicine. — Populine. — Phlorizine. — Arbutine. Esculine. — Orcine.

MATIÈRES SUCRÉES.

§ 1068. Parmi les produits nombreux que nous allons passer en revue dans ce chapitre, il en est qui, présentant des apparences et des propriétés différentes, se rattachent l'un à l'autre par un caractère commun, celui de se transformer, sous l'influence simultanée du ferment et de l'eau, en alcool et en acide carbonique.

Pendant longtemps on désigna sous le nom de *sucres* tous les corps doués d'une saveur douceâtre, quoique jouissant des propriétés les plus dissemblables. Aujourd'hui cette dénomination a été restreinte uniquement aux composés qui sont susceptibles d'éprouver la fermentation alcoolique.

Il existe deux variétés principales de sucres : la première, qui se sépare de ses dissolutions sous la forme de cristaux volumineux et d'une régularité parfaite, se rencontre dans la canne, la betterave, l'érable, la citrouille, les châtaignes, les tiges de maïs, et dans un grand nombre de fruits qui croissent sous les tropiques. Comme c'est généralement de la canne ou de la betterave qu'on extrait cette variété de sucre, on la désigne plus communément sous le nom de *sucre de canne*, ou de *sucre de betterave*.

La seconde variété se rencontre dans les raisins, les pommes, les poires, les groseilles, et en général dans tous les fruits acides. On peut en outre lui donner naissance en faisant réagir sur un grand nombre de substances neutres, et plus particulièrement sur l'amidon, de l'acide sulfurique affaibli. Cette seconde variété cristallise mal et ne peut être amenée que difficilement sous cette forme.

On peut transformer de la manière la plus facile la première variété dans la seconde; mais jusqu'à présent, malgré des tentatives multipliées, on n'a pu produire l'inverse.

Dissoutes dans l'eau, ces deux variétés, qui présentent une saveur très-différente, peuvent être facilement distinguées l'une de l'autre, soit par l'action très-différente qu'elles exercent sur la lumière polarisée, soit par la manière dont elles se comportent avec une dissolution de tartrate de cuivre dans la potasse, la variété cristallisable n'exerçant aucune action sur ce réactif, même à la température de l'ébullition, tandis que la seconde en opère immédiatement la décomposition, dans ces circonstances, en précipitant de l'oxydule de cuivre.

La seconde variété peut seule se transformer en alcool et acide carbonique sous l'influence du ferment et de l'eau. La première n'est susceptible d'éprouver cette transformation qu'en passant transitoirement à ce nouvel état.

A côté des sucres proprement dits, qui se relient par cette propriété commune de se dédoubler en alcool et acide carbonique par le contact du ferment, viennent se placer des produits qui, bien qu'incapables d'éprouver comme eux la fermentation, s'en rapprochent toutefois par certains caractères, et dont l'étude trouve mieux sa place ici que partout ailleurs.

Nous diviserons les différentes substances dont nous traiterons dans ce chapitre en trois catégories parfaitement tranchées.

Dans la première, nous placerons les produits qui sont susceptibles de se dédoubler directement ou par des modifications ultérieures en alcool et acide carbonique. A ce groupe appartiennent le sucre de canne et ses différents isomères, le glucose et ses diverses variétés.

La seconde comprendra des composés qui, présentant la même composition que le glucose, s'en distinguent en ce qu'ils sont dé-

pourvus de la propriété de fermenter. Moins stables que les précédents, ils se détruisent complétement entre 150 et 200 degrés : ce sont la sorbine, l'eucalyne.

Nous rangerons enfin dans la dernière catégorie des produits incapables de fermenter, à la manière des précédents, mais s'en séparant nettement par la résistance qu'ils opposent à la décomposition; lorsqu'on les chauffe, ils supportent tous, en effet, une température de 250 degrés sans s'altérer. La composition de leur molécule, au lieu de se représenter par du charbon et de l'eau, comme pour les corps des deux groupes précédents, présente un excès d'hydrogène. Ces composés, qui présentent les plus grandes analogies avec la glycérine, engendrent comme elle, par leur contact avec les acides, des composés dont les ressemblances avec les corps gras sont on ne peut plus manifestes.

L'isomérie que nous observerons dans les différents produits d'un même groupe se poursuit également dans leurs dérivés. Ces composés isomères présentent souvent des analogies tellement frappantes, qu'on serait tenté de les confondre, s'ils ne se distinguaient essentiellement par la nature des principes sucrés, d'où ils dérivent et qu'ils sont aptes à régénérer.

PREMIER GROUPE.

SUCRE DE CANNE. Éq. = 2137,5 ou 171.

§ 1069. Ce produit, qui se rencontre dans un grand nombre de végétaux, paraît avoir été connu de toute antiquité dans certaines parties de l'Asie. Introduit en Europe quelques siècles avant Jésus-Christ, son usage n'est devenu général que depuis la découverte de l'Amérique.

Ses usages sont très-variés; il entre dans la préparation d'un grand nombre d'aliments. Sa consommation annuelle en France dépasse 130 millions de kilogrammes.

A l'état cristallisé, le sucre est représenté par la formule

$$C^{12}H^{11}O^{11}.$$

La nature des combinaisons du sucre avec certains oxydes métalliques conduit, ainsi que nous le démontrerons tout à l'heure,

à le formuler de la manière suivante :

$$C^{12}H^9O^9 + 2HO,$$

les deux molécules d'eau pouvant être remplacées, soit partiellement, soit en totalité, par des oxydes métalliques, ainsi que nous le verrons plus bas.

Le sucre cristallisé renferme donc le carbone, l'hydrogène et l'oxygène dans les proportions suivantes :

C^{12}.........	72	42,12
H^{11}.........	11	6,43
O^{11}.........	88	51,45
	171	100,00

A l'état de pureté, le sucre est blanc. Il cristallise en prismes rhomboïdaux à sommets dièdres, dont la densité est égale à 1,606.

Ces cristaux se forment dans des liqueurs concentrées exposées au contact de l'air; afin d'en faciliter la séparation, on a soin de disposer dans la dissolution des fils sur lesquels viennent s'attacher les cristaux.

Le sucre se dissout dans le tiers de son poids d'eau à froid, et en toutes proportions à la température de l'ébullition. L'alcool faible le dissout assez bien, l'alcool absolu n'en dissout pas du tout à froid. L'acétate de plomb neutre, pas plus que l'acétate basique, n'en opèrent la précipitation, ce qui permet de le séparer d'un grand nombre de produits.

Si, au lieu de faire cristalliser le sucre par refroidissement, on concentre fortement la dissolution, puis qu'on la coule sur des tables de marbre, on obtient un produit particulier qu'on désigne sous le nom de *sucre d'orge;* dans ce nouvel état, le sucre est transparent et amorphe. Le sucre d'orge abandonné à l'air perd graduellement sa transparence et devient friable; l'altération commence à l'extérieur et se propage de proche en proche jusqu'au centre. En s'opalisant, cette substance conserve rigoureusement son poids, l'action moléculaire qui se manifeste dans cette circonstance est analogue à celle qui transforme l'acide arsénieux vitreux en acide arsénieux opaque. A la température de la fusion, le sucre est devenu visqueux; or on sait que les matières amenées à cet état ne cristallisent pas par le refroidissement, mais une fois re-

froidies, les molécules tendent à se disposer dans l'ordre qui convient à la cristallisation, en perdant de la chaleur latente.

Le sucre devient phosphorescent lorsqu'on le brise.

Lorsqu'on chauffe rapidement du sucre de canne à 160 degrés, on peut avec beaucoup de précautions obtenir, comme l'a fait Berzelius, un liquide capable de reproduire le sucre à l'état cristallisé. Si, lorsque la fusion est opérée d'une manière complète, on maintient l'action de la chaleur, le sucre ne tarde pas à changer d'état. Comme le poids de la matière n'a pas éprouvé de variation, il faut en conclure que l'arrangement des éléments seul a subi quelque modification.

Dissout-on ce sucre dans l'eau, la moitié seulement fermente par l'addition de la levûre de bière. Un poids donné de sucre, modifié par la fusion, ne réduit que la moitié de la liqueur cupropotassique, que réduirait un poids égal de glucose.

Comme on ne saurait admettre que le sucre ait pu se transformer en glucose dans une expérience où les éléments de l'eau ne sauraient intervenir, M. Gélis, à qui l'on doit ces intéressantes observations, en a conclu que la chaleur devait scinder le sucre en deux parties : l'une perdant 1 équivalent d'eau qui change l'autre en glucose, tandis qu'elle se transformerait en un nouveau produit moins hydraté, qu'il désigne sous le nom de *saccharide*. L'expérience a pleinement confirmé cette conclusion.

Cette réaction s'explique facilement au moyen de l'équation suivante :

$$2(\underbrace{C^{12}H^{11}O^{11}}_{\text{Sucre de canne.}}) = \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}} + \underbrace{C^{12}H^{10}O^{10}}_{\text{Saccharide.}}$$

Vers 210 à 220 degrés, le sucre abandonne de l'eau de constitution et brunit ; il se transforme en une matière brune douée d'une odeur aromatique qu'on désigne sous le nom de *caramel*. M. Gélis, à qui l'on doit un travail considérable relatif à l'action de la chaleur sur les sucres, a reconnu dans le caramel l'existence de trois substances qu'il a pu isoler à l'état de pureté parfaite et qu'il désigne sous les noms de

Caramélane,
Caramélène,
Caraméline.

Ces produits ne diffèrent du sucre normal que par la perte d'un certain nombre d'équivalents d'hydrogène et d'oxygène, dans les proportions qui constituent l'eau.

Une température plus élevée détermine la décomposition complète du sucre. Il se dégage des gaz carburés, de l'eau, de l'acide acétique, des matières goudronneuses, et l'on obtient finalement un résidu charbonneux, brillant et caverneux.

Une dissolution de sucre, maintenue pendant plusieurs heures à la température de l'ébullition, se convertit en glucose et en sucre incristallisable.

Les acides non oxygénants transforment le sucre de canne, avec le concours de l'eau et de la chaleur, en sucre de raisin.

Une ébullition prolongée du sucre avec l'acide chlorhydrique en amène la destruction; il se dégage de l'acide formique, et l'on obtient de l'acide ulmique sous la forme de paillettes brunes.

L'acide azotique du commerce le transforme d'abord en acide *saccharique*, puis en acide *oxalique*.

Remplace-t-on l'acide azotique ordinaire par de l'acide fumant, ou mieux par un mélange de cet acide et d'acide sulfurique au maximum de concentration, et opère-t-on à froid, il ne se dégage aucun gaz, et le sucre se transforme en un produit insoluble dans l'eau, doué de propriétés explosibles et possédant une composition analogue à celle du pyroxyle.

COMBINAISONS DU SUCRE AVEC LES BASES.

§ 1070. La chaux, insoluble dans l'eau pure, se dissout facilement dans l'eau sucrée. Il en est de même de la baryte, de la strontiane, de l'oxyde de plomb. Il se forme ici de véritables combinaisons du sucre avec les bases, auxquelles on a donné le nom de *sucrates*.

Ces différentes combinaisons sont représentées par les formules suivantes :

$$C^{12}H^{11}O^{11},\ CaO,$$
$$C^{12}H^{11}O^{11},\ BaO,$$
$$C^{12}H^{10}O^{10},\ 2PbO.$$

Or ces composés, convenablement chauffés, perdant tous 1 équivalent d'eau, les nouveaux produits peuvent être représentés de

la manière suivante :

$$C^{12}H^{9}O^{9}, (CaO, HO),$$
$$C^{12}H^{9}O^{9}, (BaO, HO),$$
$$C^{12}H^{9}O^{9}, 2PbO,$$

ce qui ferait du sucre un acide bibasique. Dans les sucrates de chaux et de baryte, 1 seul équivalent d'eau serait remplacé par 1 équivalent de base minérale, tandis que, dans le sucrate de plomb, les 2 équivalents d'oxyde métallique remplaceraient les 2 équivalents d'eau.

Le sucre ne forme pas de combinaison avec la potasse ou soude, il est décomposé par ces bases. Il se forme une matière noire qu'on appelle *acide kalisaccharique*.

Le sucre de canne se combine avec le sel marin, et forme une combinaison cristallisée représentée par

$$2C^{12}H^{9}O^{9}, NaCl + 3HO.$$

Si l'on convenait de représenter la molécule du sucre par

$$C^{24}H^{18}O^{18} + 4HO,$$

les combinaisons précédentes devraient être formulées ainsi :

$$C^{24}H^{18}O^{18}, (2CaO, 2HO), \ldots, \quad C^{24}H^{18}O^{18}, 4PbO.$$

Le sucre deviendrait alors un acide quadribasique, et le chlorure de sodium se substituerait à 1 équivalent de base.

Le sucre forme avec les chlorures de potassium et d'ammonium des composés qui correspondent au précédent. Ces produits sont très-solubles, cristallisent difficilement, et restent dans les eaux mères ou mélasses obtenues dans la fabrication du sucre. On peut s'expliquer ainsi les pertes considérables qu'on obtient lorsqu'on traite des betteraves qui ont végété dans un terrain riche en chlorure de sodium, comme cela arrive dans le voisinage de la mer.

Lorsque le sucre existe dans une liqueur avec des oxydes métalliques tels que ceux de fer ou de cuivre, il empêche ces derniers d'être précipités par la potasse ou la soude, ce qui tient à la propriété dont jouit le sucre de former, avec la potasse et les oxydes, des sels doubles solubles que les alcalis sont incapables de décomposer.

A la température de l'ébullition, le sucre réduit plusieurs oxydes métalliques ou les ramène à un moindre degré d'oxydation.

§ 1071. Le sucre s'extrait de la canne et de la betterave par des procédés très-longs que nous ne ferons qu'esquisser ici, les détails techniques de ces procédés appartenant tout naturellement au Cours de chimie appliquée.

Supposons qu'il s'agisse de l'extraire de la canne, sorte de roseau connu sous le nom d'*Arundo saccharifera,* qui, d'après les analyses de M. Peligot, renfermerait en moyenne 18 pour 100 de sucre cristallisable. On commence par écraser ces cannes entre des cylindres de pierre ou de fonte, on extrait de la sorte en maximum 65 à 66 pour 100 de jus, et l'on obtient un résidu, la *bagasse,* qui retient encore une proportion notable de sucre. Comme on ne saurait extraire ce sucre d'une manière économique, on emploie cette bagasse comme combustible, de sorte qu'on peut dire qu'on consomme une certaine quantité du sucre de la canne pour en extraire une autre portion. Il y aurait peut-être de l'intérêt à remplacer la bagasse par tout autre combustible et à transformer en alcool le sucre qui y est contenu; c'est à l'expérience à nous éclairer à cet égard.

Le jus ainsi recueilli, qu'on nomme *vesou,* renfermant des matières albumineuses qui feraient promptement fermenter le sucre ou qui pourraient déterminer la formation d'acides susceptibles de l'altérer, il est nécessaire de le traiter le plus rapidement possible; à cet effet, on le fait passer successivement dans plusieurs chaudières, dont l'ensemble porte le nom d'*équipage.*

La première et la plus éloignée du fourneau, qu'on appelle *la grande,* sert à la défécation, opération dont le but est de saturer les acides que peut contenir le jus et de s'unir aux matières albuminoïdes. On emploie à cet effet une quantité de chaux qui s'élève à 2 ou 3 millièmes du poids du jus à traiter; on chauffe jusqu'à l'ébullition et l'on enlève rapidement les écumes. De cette première chaudière le jus déféqué passe dans une seconde appelée *la propre* où commence l'évaporation. Il se forme incessamment de nouvelles écumes que l'on enlève et qu'on ramène dans la chaudière à déféquer. Dans la troisième et la quatrième chaudière de plus petite dimension, auxquelles on donne les noms de *flambeau* et de *sirop,* le jus est concentré jusqu'à ce qu'il marque 30 de-

grés à l'aréomètre de Baumé. Amené à ce terme, le sirop est introduit dans la dernière chaudière placée directement au-dessus du foyer qu'on appelle *batterie,* en raison du bruit continuel que fait le sirop par son ébullition.

Dans les équipages les mieux établis, les chaudières sont disposées en gradins et à bascule afin que le transvasement puisse s'opérer le plus facilement possible. Le sirop convenablement cuit est versé dans de grands cristallisoirs où on l'abandonne pendant vingt-quatre heures; au bout de ce temps on le place dans des formes où la cristallisation s'achève : on procède ensuite à l'égouttage, afin de faire écouler les mélasses.

Toutes choses égales d'ailleurs, la proportion de mélasse varie selon le climat sous lequel la canne a végété. Dans les régions très-chaudes où la canne peut atteindre une maturité complète, elle donne moins de mélasse; dans les pays moins favorables à sa culture, elle en donne une plus forte proportion : cette proportion éprouve du reste encore des variations notables avec l'humidité du sol, sa nature, ainsi que les engrais qu'on y a déposés.

Une partie du sucre qui vient des colonies est consommée à l'état brut; l'autre est soumise à l'opération du raffinage; quant au sucre extrait de la betterave, il est toujours soumis à cette opération.

§ 1072. S'agit-il d'extraire le sucre de la betterave, on commence par la nettoyer à l'aide d'un appareil de débourbage, puis on l'amène au moyen de la râpe à l'état de pulpe aussi fine que possible, qu'on soumet à l'action de presses très-puissantes. Elle abandonne par cette pression une quantité considérable de jus, qu'on défèque comme précédemment au moyen de la chaux, en employant cette matière en plus grande quantité que dans le traitement du vesou. Immédiatement après cette opération, le jus est filtré sur du noir animal en grains, après quoi l'on procède à une première évaporation, dont le but, tout en concentrant le sirop, est de précipiter des sels qui avaient échappé à la première filtration, et de les préparer à se déposer sur un nouveau filtre de charbon. Les chaudières d'évaporation peuvent être chauffées soit à feu nu, soit à la vapeur; c'est à ce dernier système qu'on a donné la préférence. Lorsque le sirop est amené à 33 degrés de l'aréo-

mètre Baumé, on le vide dans un réservoir destiné à le distribuer sur des filtres de charbon.

Cette seconde filtration a pour but de retenir les substances étrangères qui avaient échappé à la première, de séparer la chaux ainsi que plusieurs substances salines, enfin de décolorer le sirop. On procède alors à la cuite, dont l'objet est d'amener le sirop au degré convenable à sa cristallisation.

Cette cuite s'opérait autrefois à feu nu, soit dans des chaudières fixes, soit dans des chaudières à bascule; mais ce mode d'opération présentait de graves inconvénients, en ce qu'une portion notable du sucre se convertissait en mélasse. Aujourd'hui cette cuite s'opère soit à air libre et à vapeur forcée, soit dans le vide. On réduit ainsi considérablement la perte du sucre et l'on obtient de plus beaux produits.

Dès que le terme de la cuite est atteint, on fait arriver le sirop dans un rafraîchissoir où la cristallisation commence. Au bout de vingt-quatre heures, le sirop est distribué dans des formes, sortes de cônes en terre cuite, dont la pointe est tournée vers le sol et maintenue bouchée à l'aide d'une cheville de bois. On agite de temps en temps la masse, on la *mouve,* comme on dit, afin de troubler la cristallisation et d'éviter la formation de gros cristaux qui détruiraient nécessairement sa cohésion. Lorsque cette cristallisation est complète, on enlève les chevilles afin de faire écouler la majeure partie de la mélasse, qu'on recueille dans des pots disposés au-dessous des formes.

Le sucre ainsi préparé présente toujours une couleur roussâtre; on le désigne sous le nom de *sucre brut;* on peut le blanchir au moyen d'une opération fort simple désignée sous le nom de *clairçage,* qui consiste à enlever une certaine épaisseur de sucre à la base du pain et à le remplacer par une couche d'argile humectée, sur laquelle on verse un sirop saturé de sucre. Celui-ci, ne pouvant plus dissoudre de sucre cristallisable, chasse, en le déplaçant, le sirop plus coloré qui salit la surface des cristaux, se substitue à celui-ci dans les interstices, s'égoutte à son tour et laisse, sinon du sucre entièrement dépourvu de couleur, du moins du sucre beaucoup moins coloré.

§ 1073. Quoi qu'il en soit, lorsqu'on veut obtenir du sucre parfaitement blanc, il faut procéder à l'opération du raffinage. Celle-ci

consiste à mélanger des sucres bruts de canne et de betterave auxquels on ajoute au plus 30 pour 100 de leur poids d'eau. Cette dissolution s'effectue dans des chaudières chauffées à la vapeur; quand elle est complète, on procède à la clarification, opération qui consiste à ajouter au sirop environ 5 pour 100 de noir animal en poudre fine et 2 pour 100 d'une matière albumineuse, coagulable par la chaleur, telle que du sang de bœuf débarrassé de sa fibrine. Après cette clarification, le sirop est filtré sur du noir animal en grains, dans des appareils semblables à ceux qu'on emploie pour la décoloration des jus de betterave déféqués, après quoi l'on procède à la cuite. Une fois cette opération achevée, on distribue le sirop dans les formes que l'on a soin de mouvoir dès qu'une mince pellicule vient se former à la surface du sirop, afin de bien répartir tous les cristaux dans la masse. Quand la cristallisation est arrivée au point convenable, on soumet les pains à deux terrages successifs, afin d'entraîner les mélasses en les lavant avec une dissolution saturée de sucre pur, après quoi l'on procède à l'étuvage, c'est-à-dire au séchage à l'étuve, puis à l'enveloppage; ils sont prêts alors à être livrés au commerce.

MÉLITOSE. Éq. = 2137,5 ou 171.

§ 1074. Cette matière se rencontre dans la manne d'Australie, exsudation sucrée produite par diverses espèces d'Eucalyptus.

On l'en extrait en traitant cette manne par l'eau, filtrant sur du noir animal, puis abandonnant la dissolution à l'évaporation spontanée. On purifie les cristaux en les comprimant entre des doubles de papier buvard, et les soumettant à de nouvelles cristallisations.

Le mélitose se présente sous forme d'aiguilles entrelacées très-minces. La saveur de cette substance est légèrement sucrée. Ce produit, dont la solubilité peut se comparer à celle de la mannite, fournit des dissolutions qui, comme celles de cette substance, cristallisent jusqu'à la dernière goutte sans devenir sirupeuses. Elles ont une grande tendance à se couvrir de moisissures. Dissous dans une petite quantité d'eau, le mélitose n'est pas précipité par l'alcool.

La composition du mélitose cristallisé à la température ordinaire

est représentée par la formule

$$C^{24}H^{24}O^{24}+4HO.$$

Séché à 100 degrés, il perd 9,1 pour 100, ce qui conduit à la formule

$$C^{24}H^{24}O^{24}.$$

Chauffé à 130 degrés, il perd encore une nouvelle proportion d'eau, ce qui ramène sa composition à la formule

$$C^{24}H^{22}O^{22},$$

identique à celle du sucre de canne; mais alors il jaunit, dégage une odeur toute particulière, et présente, après le refroidissement, l'aspect et la consistance de sucre d'orge.

Chauffé à 100 degrés, avec de l'hydrate de baryte et peu d'eau, le mélitose ne se colore pas sensiblement et conserve ses propriétés caractéristiques. Il ne réduit pas à l'ébullition le tartrate cupro-potassique.

Si les alcalis n'exercent pas d'action sur le mélitose, les acides en revanche l'altèrent profondément.

L'acide chlorhydrique le convertit, après une ébullition de deux à trois heures, en une matière noire insoluble.

L'acide sulfurique étendu le change par l'ébullition en une substance qui jouit, après la neutralisation, de la propriété de réduire abondamment le tartrate cupro-potassique. Cette liqueur neutralisée, puis filtrée, fournit à l'évaporation une substance sucrée, non cristallisable, bien différente du mélitose.

L'acide azotique le transforme, à l'aide de la chaleur, en un mélange d'acide oxalique et d'acide mucique. Traité par la levûre de bière, le mélitose fermente avec production d'alcool et d'acide carbonique. La fermentation se produit également soit avec la substance modifiée par l'acide sulfurique, soit avec le mélitose qu'on a fait bouillir avec l'eau de baryte.

Or si l'on compare les réactions auxquelles le mélitose donne naissance, avec celles que fournit le sucre de canne, on est vivement frappé de l'extrême similitude que présentent ces deux substances. Cette ressemblance est telle, qu'il serait presque impossible de distinguer ces deux corps à l'aide des actions chimiques lorsqu'ils sont dissous dans l'eau.

Il existe toutefois entre ces deux sucres une différence très-nette, ainsi qu'il résulte des recherches de M. Berthelot. Soumet-on le mélitose à la fermentation, on ne recueille que la moitié de l'acide carbonique et de l'alcool que fournirait un poids égal de glucose.

Si l'on évapore en effet la liqueur filtrée lorsque la fermentation cesse de se produire, on obtient une liqueur sirupeuse incristallisable qui présente, après la dessiccation dans le vide, la composition du glucose anhydre. M. Berthelot désigne cette substance sous le nom d'*eucalyne*.

La formation de l'eucalyne dans les conditions précédentes peut s'exprimer au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^{24}H^{24}O^{24}}_{\text{Mélitose.}} = 4\,CO^2 + 2\,C^4H^6O^2 + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Eucalyne.}}$$

L'eucalyne pure n'est pas fermentescible et n'acquiert pas cette propriété par ébullition avec l'acide sulfurique faible.

Le mélitose peut donc être considéré comme formé par l'union à équivalents égaux de deux composés isomères dont un seul est fermentescible. L'action de la levûre de bière se bornerait à défaire la combinaison, en détruisant l'un sans attaquer l'autre. Sous ce rapport, le mélitose se rapproche du sucre de canne interverti par les acides faibles qui, d'après MM. Dubrunfaut et Soubeiran, serait formé de deux sucres différents combinés ou mélangés à équivalents égaux, savoir : un glucose dextrogyre cristallisable et un isomère lévogyre incristallisable et fermentescible.

MYCOSE ET TRÉHALOSE. Éq. = 2137,5 ou 171.

§ 1075. M. Wiggers a fait connaître il y a déjà longtemps dans le seigle ergoté l'existence d'une substance cristallisable qu'il considérait comme un sucre particulier. M. Mitscherlich a confirmé cette observation et préparé ce produit dans un état de pureté complète.

Ce composé, que M. Mitscherlich désigne sous le nom de *mycose*, cristallise avec facilité, mais la nature du dissolvant influe notablement sur la forme des cristaux; généralement ils se déposent avec des faces courbes du sein d'une solution aqueuse et avec

de belles faces planes lorsque cette solution renferme de l'alcool. Ils dérivent d'un octaèdre rhomboïdal.

Leur saveur est sucrée. L'eau les dissout facilement. Ils sont presque insolubles dans l'alcool froid ; bouillant, ce liquide en dissout à peine un centième. L'éther ne les dissout point. Chauffé pendant quelque temps à 100 degrés, le mycose fond en un liquide parfaitement transparent, qui, par le refroidissement, se prend en une masse vitreuse. A cette température, il ne perd qu'une quantité presque insignifiante d'eau mécaniquement interposée. A partir de 130 degrés seulement, de la vapeur aqueuse se dégage, il en perd alors 9,62 pour 100.

Sa composition, exprimée par la formule

$$C^{12}H^{11}O^{11},$$

est celle du sucre de canne.

Ni l'eau de chaux ni l'eau de baryte ne précipitent le mycose de ses dissolutions ; une lessive de soude ne le colore pas à l'ébullition.

Mélangé avec de la soude et du sulfate de cuivre, le mycose forme un liquide bleu qui n'éprouve un commencement de réduction qu'au bout de quelques heures.

L'acide azotique bouillant le convertit en acide oxalique. L'acide sulfurique fumant et l'acide ordinaire concentré le dissolvent à froid sans altération ; à 100 degrés la liqueur noircit.

Mise en présence de la levûre de bière, une solution de mycose dégage au bout de vingt-quatre heures une quantité considérable d'acide carbonique.

§ 1076. Plus récemment, M. Berthelot a retiré d'une manne de Turquie connue sous le nom de *trehala* une matière sucrée qu'il désigne sous le nom de *tréhalose*.

Ce produit, dont la saveur est fortement sucrée, présente avec le mycose des analogies telles, qu'on est conduit à se demander s'il n'y aurait pas identité complète entre ces deux corps malgré la diversité de leur origine.

Leur composition est la même ainsi que la proportion de leur eau de cristallisation. L'action des acides, des bases et des ferments est identique. Les seules différences un peu marquées que présentent ces composés résident dans leurs pouvoirs rotatoires et les températures qu'ils exigent pour se déshydrater.

MÉLÉZITOSE. Éq. = 2137,5 ou 171.

§ 1077. M. Berthelot a retiré de la manne de Briançon une substance sucrée très-intéressante par l'analogie qu'elle présente avec le sucre de canne. Il désigne cette dernière, en raison de son origine botanique, sous le nom de *mélézitose*.

La manne de Briançon est en effet une exsudation sucrée, produite par le mélèze, qui se concrète en arrivant à l'air.

On en retire le mélézitose en l'épuisant par l'alcool bouillant et évaporant à consistance d'extrait. Le mélézitose se sépare alors au bout de quelques semaines d'une eau mère sirupeuse. On le comprime, on le lave avec de l'alcool tiède, puis on le fait recristalliser dans l'alcool bouillant; on obtient ainsi de petits cristaux, courts, durs et brillants. Lorsqu'on les examine au microscope, on reconnaît que ce sont des prismes rhomboïdaux obliques analogues à ceux du sucre de canne. Des cristallisations successives ne permettent pas d'obtenir d'échantillons sous un volume suffisant pour pouvoir en mesurer les angles. Leur saveur, quoique franchement sucrée, se rapproche plus de celle du glucose que de celle du sucre de canne.

Le mélézitose séché à 110 degrés présente la même composition que le sucre de canne et le tréhalose; elle est représentée par la formule

$$C^{12}H^{11}O^{11}.$$

A la température ordinaire, il paraît retenir de l'eau de cristallisation, mais il la perd si facilement, qu'on ne saurait en établir la proportion avec exactitude.

Soumis à l'action de la chaleur, le mélézitose se déshydrate complétement, puis fond au-dessous de 140 degrés en un liquide transparent sans éprouver la moindre altération. Par le refroidissement, ce liquide se solidifie en une masse vitreuse analogue au sucre d'orge.

Vers 200 degrés, le mélézitose se détruit en présentant des phénomènes analogues à ceux que nous offrent les autres sucres.

Très-soluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool, le mélézitose est complétement insoluble dans l'éther. Ce produit se modifie sous l'influence des acides plus lentement que le sucre de

canne, mais plus rapidement que le tréhalose. Il ne change pas de signe et paraît de même que ce dernier revenir à l'état d'un sucre unique, le glucose de raisin, tandis que le sucre de canne fournit deux glucoses mélangés à équivalents égaux.

Traité par la levûre, il fermente d'une manière lente et incomplète, parfois même nulle; mais s'il a été modifié par l'acide sulfurique, il fermente immédiatement et se change presque entièrement en alcool et acide carbonique.

Les réactions du mélézitose, semblables en tout point à celles du sucre de canne, conduisent tout naturellement à le placer à côté de cette substance.

GLUCOSE. Éq. = 2250 ou 180.

§ 1078. On donne le nom de *glucose* à tous les sucres d'origine variée qu'on retire des fruits acides et qui présentent des réactions identiques sous le point de vue chimique. Quoique possédant une même composition, ces sucres constituent des variétés parfaitement distinctes, car, suivant leurs origines, ils n'exercent pas la même action rotatoire sur la lumière polarisée, ce qui implique nécessairement une disposition différente des molécules. On conçoit, en effet, que des substances très-différentes quant aux propriétés physiques se comportent sous l'influence des réactifs comme un même corps en passant par un état, le même pour tous, qui les rend, par la suite, aptes à produire des composés identiques.

On observe à la surface des raisins secs une matière sucrée pulvérulente qu'on rencontre dans beaucoup d'autres fruits. La matière pulvérulente blanche qu'on trouve sur les pruneaux, sur les figues, et en général sur les fruits secs, identique à la précédente, est également du glucose. Pour retirer le sucre contenu dans les raisins, on extrait le suc du fruit et l'on y projette, par petites portions, de la craie réduite en poudre pour saturer les acides qui l'accompagnent; on ajoute à la liqueur de l'albumine ou blahc d'œuf, qui par sa coagulation entraîne, à la manière d'un filet, les matières tenues en suspension dans la liqueur et permet de les écumer à la surface. L'albumine, soluble en effet dans l'eau froide, se coagule par la chaleur, ce qui explique suffisamment son rôle.

On peut remplacer le blanc d'œuf par du sang de bœuf, qui

contient également de l'albumine, et par suite agit exactement de la même façon.

On purifie le sucre de raisin par l'alcool, dans lequel il est notablement soluble à chaud. Par des cristallisations successives, on l'obtient à l'état de pureté.

Le sucre de raisin est moins soluble à froid que le sucre de canne. Il faut $1\frac{1}{2}$ partie d'eau pour en dissoudre 1 de sucre; à chaud, la solubilité est presque indéfinie.

A froid, 20 parties d'alcool en dissolvent 1 de glucose.

Cette matière fond à 100 degrés; à une température plus élevée, elle perd une partie de son eau. En la chauffant davantage, on lui fait éprouver une décomposition complète.

Le sucre de raisin, à l'état de cristaux, est représenté par la formule

$$C^{12}H^{14}O^{14}.$$

Ce sucre ne diffère, comme on voit, du sucre de canne, que par 3 équivalents d'eau de plus que ce dernier, qui se sont fixés sous l'influence des acides étendus.

Vers 120 à 130 degrés, le glucose perd 2 équivalents d'eau; sa composition est alors représentée par la formule

$$C^{12}H^{12}O^{12}.$$

Les combinaisons du sucre de raisin avec les bases sont mal définies. En versant de la chaux ou de la baryte dans de l'eau contenant du sucre de raisin, on obtient des produits solubles, qui, par l'évaporation, prennent une consistance gommeuse. Si l'on ajoute à une dissolution de sucre de raisin une dissolution d'acétate de plomb ammoniacal, on obtient une combinaison de sucre et d'oxyde de plomb. La potasse et la soude l'altèrent profondément, surtout à l'aide de la chaleur, et le transforment en une matière noire analogue au terreau.

Le chlorure de sodium forme avec le sucre de raisin une combinaison bien définie qui se présente sous la forme de cristaux volumineux, et dont la composition est représentée par la formule

$$2C^{12}H^{12}O^{12}, NaCl, 2HO.$$

La formule du sucre de raisin doit donc s'écrire ainsi :

$$C^{12}H^{12}O^{12}+2HO.$$

L'acide sulfurique concentré et froid, mis en présence du sucre de raisin, peut s'y unir et former un acide copulé qu'on désigne sous le nom d'*acide sulfosaccharique*. L'acide azotique le transforme d'abord en acide saccharique, puis en acide oxalique.

§ 1079. Le glucose peut s'extraire avec la plus grande facilité des différents fruits qui le contiennent. On peut l'obtenir artificiellement par l'action des acides étendus et notamment de l'acide sulfurique sur l'amidon. A cet effet on introduit dans un cylindre de verre ou dans un cuvier, suivant qu'on opère dans les laboratoires ou dans les arts, de l'amidon, de l'eau et de l'acide sulfurique, puis on dirige au milieu de ce mélange un courant de vapeur aqueuse. Celle-ci se liquéfie en abandonnant sa chaleur latente, et bientôt amène la température à 100 degrés. L'amidon ne tarde pas alors à disparaître, se transformant d'abord en dextrine et finalement en glucose. Dès que ce terme est atteint, on sature la liqueur par de la craie qu'on a soin d'ajouter par petites portions, afin d'éviter un dégagement trop tumultueux de gaz, on filtre, puis on soumet le liquide clair à l'évaporation jusqu'à consistance de sirop.

L'amidon se transforme encore en glucose sous une influence bien remarquable, je veux parler de l'action de la *diastase,* ferment particulier qui se développe près des pousses et des racines pendant la germination des diverses céréales et notamment de l'orge. Cette matière, aux doses les plus faibles, peut transformer de grandes quantités d'amidon en sucre à l'aide d'une température de 60 à 75 degrés. A cet effet, on délaye dans 400 à 500 parties d'eau 5 parties de *malt;* on élève la température jusqu'à 60 degrés et l'on ajoute 100 parties de fécule en agitant vivement la masse afin d'en mêler exactement toutes les parties. On porte alors la température jusqu'à 75 degrés, puis on la maintient à ce terme pendant environ une heure. Au bout de ce terme, le mélange s'est transformé complétement en un liquide visqueux; il faut essayer de temps en temps la liqueur, afin de s'assurer que la dextrine formée primitivement s'est transformée en glucose. On filtre alors et l'on évapore comme précédemment. On prépare ainsi des produits connus fort improprement dans les arts sous le nom de *sirop de dextrine,* et qu'on emploie pour sucrer les vins.

On peut également le préparer en faisant réagir l'acide sulfurique sur le ligneux.

L'urine des diabétiques peut encore fournir une matière identique au sucre de raisin.

LACTOSE OU SUCRE DE LAIT. Éq. = 4500 ou 360.

§ 1080. Cette substance se rencontre à l'état de dissolution dans le lait de tous les mammifères; on l'en extrait en versant dans du lait bouillant quelques gouttes de vinaigre ou d'acide sulfurique affaibli; la caséine et le beurre se séparent immédiatement sous la forme de gros flocons, et l'on obtient un liquide clair désigné sous le nom de *petit-lait*. Ce dernier fournit par l'évaporation une matière blanche translucide, croquant sous la dent, qui constitue le lactose brut. En traitant ce produit par du charbon animal et lui faisant subir une ou deux cristallisations, on l'obtient dans un état de pureté parfaite. Cette matière se prépare sur une très-grande échelle en Suisse, où l'on met à profit les liqueurs qui restent après la séparation du beurre et de la caséine dans la préparation du fromage de Gruyère. Le lactose cristallise de ses dissolutions aqueuses sous la forme de prismes à quatre pans terminés par des pyramides quadrangulaires. Sa saveur est douce; c'est à sa présence dans le lait que ce liquide doit son goût sucré.

Le lactose possède la composition suivante :

Carbone	40,40
Hydrogène	6,60
Oxygène	53,00
	100,00

ce qui conduit à la formule

$$C^{24}H^{24}O^{24} = C^{24}H^{19}O^{19}, 5HO.$$

Tels sont les résultats auxquels conduit l'analyse de la combinaison que forme ce produit avec l'oxyde de plomb. Il est, comme on voit, isomérique avec le glucose anhydre.

Le lactose est inaltérable à l'air; il se dissout dans 6 parties d'eau froide et dans 2 parties d'eau bouillante. Il est insoluble dans l'alcool et l'éther. Les acides minéraux étendus, et notam-

ment l'acide sulfurique, le convertissent en glucose à l'aide de l'ébullition.

L'acide azotique le transforme à chaud en un mélange d'acides oxalique et mucique.

Les oxydes métalliques facilement réductibles le convertissent en acide formique; il en est de même d'un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse.

Sa présence dans les dissolutions métalliques empêche, de même que le sucre de canne, la précipitation de plusieurs oxydes métalliques par les alcalis.

Sous l'influence de la levûre de bière, le lactose se transforme en alcool et en acide carbonique. La caséine pure le change en acide lactique par un simple jeu d'isomérie. Enfin, cette même caséine, dans un certain état de décomposition, peut lui faire éprouver la fermentation butyrique.

DEUXIÈME GROUPE.

SORBINE. Éq. = 2250 ou 180.

§ 1081. Le suc des baies du sorbier étant abandonné à lui-même pendant plusieurs mois, se trouble graduellement et laisse déposer différentes substances; il se forme en même temps à sa surface des végétations telles qu'on en observe constamment dans la décomposition spontanée des liquides de nature organique. Si l'on évapore jusqu'à consistance de sirop la liqueur qui s'est éclaircie d'elle-même, on voit s'y former des cristaux brunâtres, que des traitements par le noir animal décolorent complétement. Ces cristaux, qui possèdent une saveur douce et sucrée, constituent un principe immédiat particulier auquel M. Pelouze, à qui l'on en doit la découverte, a donné le nom de *sorbine*.

A l'état de pureté, la sorbine est incolore et douée d'une saveur franchement sucrée. Ses cristaux, d'une transparence parfaite, durs, et croquant sous la dent, sont des octaèdres rectangulaires appartenant au système du prisme rectangulaire droit. L'eau en dissout à peu près le double de son poids. L'alcool, même bouillant, n'en dissout qu'une très-petite quantité, qu'il abandonne complétement sous forme de cristaux par le refroidissement.

La dissolution de sorbine ne fermente pas par un contact de plusieurs mois avec la levûre de bière à une température de 20 à 30 degrés. L'acide sulfurique dilué ne la convertit pas en glucose par une ébullition de plusieurs heures; du moins, le liquide saturé par la craie ne fermente pas en présence de la levûre, et l'évaporation de la liqueur permet d'en retirer la sorbine parfaitement intacte.

L'acide azotique de concentration moyenne l'attaque énergiquement, dégage d'abondantes vapeurs rutilantes et la transforme en acide oxalique.

Les dissolutions alcalines, même étendues, colorent fortement la sorbine en jaune en exhalant une odeur de caramel.

La dissolution de sorbine dans l'eau pure n'est pas précipitée par le sous-acétate de plomb ; l'addition de quelques gouttes d'ammoniaque détermine dans le mélange la formation d'un précipité blanc.

La sorbine dissout l'hydrate de protoxyde de cuivre. La dissolution, d'un bleu très-riche et très-foncé, laisse déposer graduellement de l'oxydule de cuivre en cristaux rouges. Le tartrate de cuivre et de potasse est également réduit par la sorbine, soit à froid, soit à chaux, à la manière du glucose.

Maintenue pendant quelque temps entre 150 et 180 degrés, la sorbine laisse dégager des vapeurs d'eau faiblement acides donnant un résidu volumineux d'un rouge foncé, ne présentant aucun indice de cristallisation, jouant le rôle d'un acide faible auquel M. Pelouze a donné le nom d'*acide sorbinique*.

L'analyse de la sorbine conduit à la composition centésimale suivante :

Carbone	40,00
Hydrogène	6,66
Oxygène	53,34
	100,00

L'analyse de la combinaison de cette matière avec l'oxyde de plomb conduit à représenter l'équivalent de la sorbine par la formule

$$C^{12}H^{9}O^{9}, 3\,HO = C^{12}H^{12}O^{12},$$

ce qui en ferait un isomère du glucose anhydre. Ce produit, bien

que partageant plusieurs propriétés du sucre, en diffère de la manière la plus tranchée par sa manière d'être avec le ferment.

Il conviendrait de placer dans ce groupe l'eucalyne, matière sucrée, qui, comme nous l'avons vu plus haut, se forme par le dédoublement du mélitose.

TROISIÈME GROUPE.

MANNITE. Éq. = 2275 ou 182.

§ 1082. Ce principe se rencontre dans plusieurs plantes; il existe en quantité considérable dans la manne, et c'est à sa présence que ce produit doit sa saveur sucrée.

On la retire facilement de la manne en traitant cette dernière par l'alcool bouillant et filtrant la liqueur. La mannite se sépare par le refroidissement sous la forme d'aiguilles quadrilatères d'une blancheur éclatante.

On peut encore la retirer du suc de betterave fermenté. A cet effet on évapore ce dernier jusqu'à circonstance sirupeuse, puis on le mêle avec un égal volume d'alcool bouillant. Il se sépare alors un mucilage épais, tandis que la liqueur filtrée laisse déposer par l'évaporation la mannite en cristaux fortement colorés.

Cette substance se forme toutes les fois que le sucre éprouve l'espèce de fermentation connue sous le nom de *fermentation visqueuse*.

Pure et cristallisée dans l'alcool, la mannite se présente sous la forme de prismes quadrangulaires incolores, transparents, possédant un éclat soyeux. Elle fond par la chaleur sans perdre de son poids et se réduit en un liquide incolore, qui, par le refroidissement, se prend en une masse incolore.

Lorsqu'on chauffe la mannite à 200 degrés ou qu'on la maintient à 100 degrés pendant quelque temps en contact avec de l'acide chlorhydrique, cette substance perd de l'eau, se transformant en un produit désigné sous le nom de *mannitane*. Ce dédoublement s'explique au moyen de l'équation

$$C^{12}H^{14}O^{12} - 2\,HO = C^{12}H^{12}O^{10}.$$

Cette dernière, en fixant les éléments de l'eau, reproduit à son tour de la mannite parfaitement pure.

L'eau la dissout en forte proportion. Peu soluble à froid dans l'alcool, elle se dissout en abondance dans ce liquide bouillant.

L'acide azotique la convertit en acides saccharique et oxalique.

Lorsqu'on délaye une partie de mannite réduite en poudre fine dans $4\frac{1}{2}$ parties d'acide azotique fumant et $10\frac{1}{2}$ parties d'acide sulfurique concentré, on obtient une bouillie, qui, égouttée sur un corps poreux, se dissout aisément dans l'alcool bouillant et s'en sépare par le refroidissement.

La substance qui se forme dans cette circonstance, à laquelle nous donnerons le nom de *nitromannite*, se présente sous la forme de fines aiguilles blanches qui sont comme feutrées et présentent un éclat soyeux. Une dissolution étendue de potasse n'agit pas sur la nitromannite; une dissolution concentrée la dissout à la température de l'ébullition en se colorant en brun foncé.

Lorsqu'on la chauffe avec précaution dans un petit tube, elle fond en dégageant des traces de vapeurs rouges et se prend par le refroidissement en une masse cristalline. Si l'on chauffe plus fort, la matière détone, mais l'explosion n'est pas assez forte pour briser le tube.

La nitromannite détone avec violence lorsqu'on la frappe sur une enclume avec un marteau. Lorsqu'on traite sa dissolution par le sulfhydrate d'ammoniaque très-concentré, de l'ammoniaque se dégage en même temps que du soufre se dépose et qu'il se régénère de la mannite.

La composition de la mannite normale est exprimée par la formule

$$C^{12}H^{14}O^{12},$$

celle de la nitromannite l'est par la formule

$$C^{12}H^{8}(AzO^{4})^{6}O^{12}.$$

Les acides, par leur contact avec la mannite, donnent naissance à des composés qui présentent la plus grande ressemblance avec les corps gras. Ces produits se forment par l'union directe des principes qui concourent à leur formation avec élimination d'eau; dès lors les propriétés de l'acide et celles de la mannite deviennent complétement latentes, et l'on observe dans leur production des phénomènes entièrement semblables à ceux que je vous décrirai prochainement dans la formation des éthers.

Chauffés avec de l'eau pure, ces composés en fixent lentement les éléments, et reproduisent l'acide et la mannite qui les ont engendrés. Ce dédoublement comme avec les éthers s'effectue bien plus rapidement lorsqu'on fait intervenir les acides et les alcalis hydratés.

La nitromannite, dont nous avons parlé plus haut, serait une sorte d'éther correspondant à la glycérine trinitrique, dont je vous entretiendrai plus tard.

DULCOSE OU DULCITE. Éq. = 2275 on 182.

§ 1083. Ce produit, importé de Madagascar, se présente sous la forme de rognons plus ou moins arrondis, cristallisés dans toute leur masse et recouverts extérieurement de particules terreuses. On purifie facilement cette substance en la dissolvant dans l'eau, puis abandonnant la liqueur à l'évaporation. On obtient ainsi des cristaux prismatiques qui croquent sous la dent et présentent une saveur sucrée semblable à celle de la mannite. Ce produit fond à 180 degrés et cristallise par le refroidissement. Chauffé au-dessus de 275 degrés, il se décompose en donnant de l'oxyde de carbone, de l'acétone, de l'acide acétique et d'autres produits qui n'ont pas été suffisamment examinés. Il est peu soluble dans l'alcool bouillant. Sa solution aqueuse ne fermente pas au contact de la levûre de bière.

Le dulcose, abandonné pendant quelques semaines à 40 degrés avec de l'eau, de la craie et de la caséine, donne de l'alcool, de l'acide lactique et de l'acide butyrique.

La potasse en dissolution étendue et bouillante n'altère pas le dulcose. Une dissolution concentrée paraît l'altérer au contraire. L'hydrate de potasse l'attaque à une température élevée avec formation de butyrate et d'oxalate, on observe en même temps un dégagement d'hydrogène.

L'acide sulfurique concentré dissout lentement le dulcose et donne un acide particulier formant avec la baryte un sel soluble qui se sépare par l'évaporation sous la forme d'une matière gommeuse. L'acide azotique convertit le dulcose en acide mucique.

La composition de cette substance est représentée par la formule

$$C^{12}H^{14}O^{12}.$$

Le produit, qui présente l'isomérie la plus complète avec la mannite, peut abandonner, à la manière de ce composé, 2 équivalents d'eau sous l'influence d'une température de 200 degrés, et se transformer en un produit isomère de la mannitane, que nous désignerons sous le nom de *dulcitane*.

Les acides dans leur contact avec le dulcose donnent naissance à des phénomènes analogues à ceux que fournit la mannite; on obtient une série de produits entièrement comparables aux corps gras, avec séparation d'un certain nombre d'équivalents d'eau.

PHYCITE. Éq. = 2275 ou 182.

§ 1084. Cette substance se rencontre dans une espèce d'algue désignée sous le nom de *Protococcus vulgaris*.

Lorsqu'on épuise la plante par l'alcool rectifié, on obtient une liqueur d'un vert foncé très-riche dont la couleur s'exalte par l'exposition à l'air.

Cette liqueur, concentrée au bain-marie, laisse déposer des cristaux grenus, empâtés dans une masse gélatineuse colorée. En filtrant cette masse, on obtient une substance cristallisée douée de propriétés acides, tandis qu'il passe à travers le filtre un liquide qui se sépare sous l'influence de la chaleur en deux parties égales: l'une surnageante, qui est la matière colorante impure; l'autre assez peu colorée et qui présente une saveur douce peu prononcée. Cette dernière, abandonnée à une évaporation lente, donne naissance à des cristaux prismatiques empâtés dans une sorte de mélasse d'un vert noirâtre. Par la compression entre des doubles de toile ou de papier absorbant, on débarrasse les cristaux du sirop qui les baigne. Enfin quelques lavages avec une petite quantité d'eau froide, puis deux ou trois cristallisations dans ce liquide, donnent finalement des cristaux parfaitement incolores et transparents d'une matière sucrée qu'on désigne sous le nom de *phycite*. Cette dernière, par sa composition et la plupart de ses propriétés, se rapproche de la mannite.

La phycite cristallise avec la plus grande facilité en prismes très-volumineux à base rectangle, tronqués sur les angles des sommets, de telle sorte que souvent l'extension des facettes modifiée donne lieu à de véritables octaèdres.

Elle est très-soluble dans l'eau, même à froid, et très-peu soluble au contraire dans l'alcool absolu. Ce liquide l'abandonne par l'évaporation en petits octaèdres rhomboïdaux. Sa saveur est sucrée, très-franche et très-fraîche.

Elle fond vers 112 degrés en un liquide incolore, sans abandonner d'eau. Vers 160 degrés elle entre en ébullition sans éprouver d'altération bien sensible; il se manifeste alors une odeur caractéristique que ne répandent ni la mannite ni les autres matières sucrés. Si l'on élève davantage la température, la substance finit par se décomposer graduellement, mais sans boursouflement.

La phycite est sans action sur la lumière polarisée; elle ne fermente pas. Elle est sans action sur les couleurs végétales et ne forme pas de précipité lorsqu'on ajoute à sa dissolution du sous-acétate de plomb, mais elle précipite par le sous-acétate ammoniacal.

Les bases ne l'altèrent que très-difficilement, même à la température de l'ébullition.

L'acide sulfurique concentré la dissout et paraît produire un acide copulé. L'acide azotique l'altère rapidement sous l'influence de la chaleur et la convertit en acide oxalique.

La phycite est isomère avec le dulcose et la mannite; sa composition est représentée par la formule

$$C^{12}H^{14}O^{12}.$$

QUERCITE. Éq. = 2050 ou 164.

§ 1085. Ce composé, qu'on retire des glands du chêne, possède les propriétés suivantes : C'est une substance solide, cristallisable en petits prismes, inaltérable à l'air, dure, croquant sous la dent, d'une saveur sucrée et terreuse; les cristaux se dissolvent dans l'eau et l'alcool. Il se sépare de ce dernier dissolvant sous la forme de prismes parfaitement transparents.

Chauffée à 210 degrés, la quercite ne perd rien de son poids; à 235 degrés elle fond et émet une vapeur qui se condense sur les parois froides du vase en un léger sublimé cristallin.

Mêlée à la levûre de bière, la quercite n'éprouve pas de fermentation alcoolique. Sa dissolution ne s'altère pas non plus lors-

qu'aux températures de l'été on la mélange avec du fromage pourri.

L'acide sulfurique concentré la dissout à froid sans se colorer et forme un acide copulé. L'acide azotique ordinaire l'attaque à l'aide de la chaleur et donne de l'acide oxalique sans mélange d'acide mucique.

Un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique fumant transforme la quercite en une matière insoluble dans l'eau, d'aspect résineux, incristallisable, soluble dans l'alcool et détonant violemment par une élévation convenable de température.

Une dissolution aqueuse de quercite ne s'altère pas, alors même qu'on la fait bouillir quelque temps avec de la potasse caustique; elle ne se colore pas et ne dégage aucune odeur de caramel. Une dissolution aqueuse de quercite dissout très-bien la baryte, avec laquelle elle forme une combinaison incristallisable d'apparence gommeuse.

Cette substance ne réduit ni l'acétate de cuivre ni le mélange de sulfate de cuivre et de potasse. La composition de la quercite est exprimée par la formule

$$C^{12}H^{12}O^{10}.$$

PINITE. Éq. = 2050 ou 164.

§ 1086. Il s'écoule spontanément du *Pinus Lambertiana*, arbre qui croît en Californie, un liquide visqueux qui se concrète à l'air, et que mangent les naturels du pays.

En traitant cette matière par l'eau, M. Berthelot a isolé un principe sucré cristallisable, qu'il désigne sous le nom de *pinite*.

Cette substance est isomère de la quercite; sa composition ne diffère de celle de la mannite et de la dulcite que par les éléments de l'eau. Les réactions générales de ces trois substances présentent les plus grandes analogies; aussi la pinite trouve-t-elle naturellement sa place dans le groupe des matières sucrées non fermentescibles dont on peut représenter la composition par du carbone et de l'eau, plus un excès d'hydrogène.

La pinite cristallise en mamelons formés de cristaux courts, mal définis, terminés par des pyramides surbaissées.

Cette substance possède une saveur franchement sucrée, presque

aussi prononcée que celle du sucre candi. Extrêmement soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool ordinaire bouillant, elle est presque complétement insoluble dans l'alcool absolu.

La pinite peut être chauffée jusqu'à 150 degrés sans changer de poids, sans fondre et sans se colorer sensiblement. Chauffée dans le vide barométrique, elle ne s'altère pas à la température à laquelle bout le mercure; on voit seulement s'élever à la surface de la matière fondue des vapeurs blanches qui se condensent aussitôt. Elle ne s'altère aucunement dans cette opération, et peut recristalliser intacte quand on la redissout de nouveau.

La composition de la pinite est représentée par la formule

$$C^{12}H^{12}O^{10}.$$

GLUCOSIDES.

§ 1087. Nous désignerons sous le nom de *glucosides* des produits naturels susceptibles de se dédoubler sous l'influence des acides étendus en glucose et en de nouveaux principes de composition plus simple, en fixant les éléments de l'eau. Ces substances se rapprochent ainsi des éthers composés et des corps gras neutres qui, sous des influences analogues et de même par la fixation des éléments de l'eau, se transforment, les premiers en acides et alcool, les seconds en acides et glycérine. Ces corps, dont l'étude offre un très-grand intérêt, ne seront examinés dans ce Cours que d'une manière très-sommaire, en raison du peu de temps que nous avons à consacrer à l'étude des matières organiques. Le plus important de ces composés, celui qui, pour ainsi dire, peut leur servir de type, en raison des nombreux dérivés qu'il est susceptible de fournir, est la salicine, principe cristallisable existant dans l'écorce de certaines variétés de saules.

SALICINE. Éq. = 3575 ou 286.

§ 1088. Découverte par M. Leroux, pharmacien à Vitry-le-Français, cette substance se rencontre principalement dans l'écorce du *Salix helix*, du *Salix amygdalina*, du *Populus tremula*, etc.; on l'en extrait par des procédés fort simples, qui consistent à concasser l'écorce, à l'épuiser par l'eau bouillante et à évaporer la dissolution jusqu'à consistance de sirop. Abandonnée à elle-même,

la salicine cristallise au bout de quelques jours ; on la soumet à la compression, puis à de nouvelles cristallisations, ce qui fournit un produit parfaitement pur.

Ainsi préparée, la silicine est blanche, cristallisée en paillettes ; soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Elle fond à 120 degrés, ne perd rien de son poids jusqu'à 200 et se décompose à une température plus élevée.

Elle n'est précipitée ni par l'acétate de plomb neutre ou basique, ni par la gélatine, ni par l'infusion de noix de galle.

L'acide sulfurique concentré colore la salicine en rouge intense et donne des produits variables avec la température. Chauffé faiblement avec de l'acide sulfurique ou chlorhydrique très-étendu, la salicine se dédouble, en fixant 2 équivalents d'eau, en glucose et en saligénine. Si l'on porte la liqueur à l'ébullition, la saligénine perd de l'eau, se transformant à son tour en une matière résinoïde, à laquelle on donne le nom de *salirétine*.

Ces réactions peuvent s'exprimer au moyen des équations

$$\underbrace{C^{26}H^{18}O^{14}}_{\text{Salicine.}} + 2HO = \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}} + \underbrace{C^{14}H^{8}O^{4}}_{\text{Saligénine.}},$$

$$\underbrace{2(C^{14}H^{8}O^{4})}_{\text{Saligénine.}} = \underbrace{C^{28}H^{12}O^{4}}_{\text{Salirétine.}} + 4HO.$$

L'acide azotique très-dilué la transforme à froid, sans dégagement de gaz, en eau et hélicine, ainsi que l'exprime l'équation

$$\underbrace{C^{26}H^{18}O^{14}}_{\text{Salicine.}} + 2O = 2HO + \underbrace{C^{26}H^{16}O^{14}}_{\text{Hélicine.}}.$$

L'acide azotique concentré l'attaque avec une grande énergie ; des vapeurs rutilantes se dégagent en abondance, et l'on obtient pour résidu de l'acide picrique mélangé d'acide oxalique.

Quand on fait bouillir quelques instants la salicine avec de l'acide azotique étendu de dix fois son volume d'eau, cette substance jaunit en dégageant des vapeurs rouges, ainsi que l'odeur de l'hydrure de salicyle. Par le repos, le liquide laisse déposer de l'hydrure de salicyle, dont la proportion augmente lorsqu'on évapore doucement le mélange sans faire bouillir. Mais si l'on porte de nouveau le liquide à l'ébullition, la liqueur s'éclaircit et dépose au bout de quelque temps par le refroidissement des aiguilles, que

les sels de peroxyde de fer rougissent fortement, et qui ne sont autres que l'acide nitro-salicylique ou indigotique.

Bouillie avec de l'oxyde puce de plomb ou bien avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, la salicine donne beaucoup d'acide formique; il se produit en même temps de l'acide carbonique.

Un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse la convertit en acides carbonique et formique et en hydrure de salicyle, composé fort remarquable dont nous décrirons les propriétés dans un prochain chapitre et qu'on obtient en distillant avec de l'eau les fleurs de la reine de prés (*Spiræa ulmaria*).

Les dissolutions alcalines bouillantes dissolvent la salicine, mais ne l'altèrent pas. Fondue avec un excès d'hydrate de potasse, elle dégage une grande quantité d'hydrogène, et finit par se convertir en un mélange de salicylate et d'oxalate.

La distillation pure et simple de la salicine fournit également de l'hydrure de salicyle; mais ce produit est alors mélangé de substances empyreumatiques.

La synaptase dédouble la salicine en glucose et en saligénine à la manière de l'acide sulfurique étendu.

Le chlore et le brome réagissent vivement sur la salicine et la transforment en divers produits dérivés par substitution.

La composition de la salicine est exprimée par la formule

$$C^{26}H^{18}O^{14}.$$

POPULINE. Éq. = 4875 ou 390.

§ 1089. On rencontre dans l'écorce, et surtout dans les feuilles du tremble, un principe qui ne diffère de la salicine qu'en ce que 1 équivalent d'hydrogène s'y trouve remplacé par 1 équivalent de benzoïle; on l'en extrait en faisant une décoction dans laquelle on verse du sous-acétate de plomb, qui détermine la formation d'un dépôt jaune; on filtre la liqueur, puis on la fait évaporer jusqu'en consistance de sirop. Par le refroidissement, la populine se sépare sous la forme d'un volumineux précipité cristallin. On la purifie en la faisant bouillir avec de l'eau et du noir animal; la liqueur laisse déposer, par le refroidissement, de la populine parfaitement incolore.

A l'état de pureté, la populine cristallise en aiguilles très-fines,

d'apparence soyeuse. Sa saveur sucrée rappelle celle de la réglisse. A peine soluble dans l'eau froide, elle se dissout en quantité notable dans l'eau bouillante. L'alcool bouillant la dissout en plus forte proportion que l'eau.

Sous l'influence des acides étendus et bouillants, la populine se dédouble en acide benzoïque, glucose et salirétine.

Cette réaction s'exprime au moyen de l'équation

$$C^{40}H^{22}O^{16} + 4\,HO = C^{14}H^{6}O^{4} + C^{14}H^{8}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{12}.$$

Bouillie avec de l'eau de baryte, la populine se transforme en un mélange de salicine et d'acide benzoïque, ainsi que l'exprime l'équation

$$C^{40}H^{22}O^{16} + 2\,HO = C^{14}H^{6}O^{4} + C^{26}H^{18}O^{14}.$$

La composition de la populine est exprimée par la formule

$$C^{40}H^{22}O^{16}.$$

PHLORIZINE. Éq. = 5450 ou 436.

§ 1090. Cette substance se rencontre dans l'écorce du pommier, du poirier, du cerisier. On l'en extrait par un procédé semblable à celui qui sert à l'extraction de la salicine.

C'est une matière cristallisable qui se présente tantôt en houppes soyeuses, tantôt en aiguilles plates et brillantes, suivant qu'elle se dépose d'une dissolution concentrée ou étendue. Sa saveur, légèrement amère, est suivie d'un arrière-goût douceâtre. A peine soluble dans l'eau froide, elle se dissout en toutes proportions dans l'eau bouillante. L'alcool et l'esprit-de-bois la dissolvent très-bien ; l'éther n'en prend que des traces. Chauffée à 100 degrés, la phlorizine dégage 4 équivalents d'eau. Elle fond entre 106 et 110 degrés ; maintenue quelque temps à 130 degrés, elle se fige en une masse très-dure ; vers 160 degrés, elle fond de nouveau et laisse dégager de l'eau en se colorant en rouge.

A froid, les acides sulfurique et chlorhydrique ne l'attaquent pas, mais, par un contact prolongé, ils la dédoublent en glucose et phlorétine, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$C^{42}H^{24}O^{20} + 2\,HO = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{30}H^{14}O^{10}.$$

La phlorizine absorbe environ 12 pour 100 de gaz ammoniac

sec; la substance, abandonnée au contact de l'air et de l'humidité, se colore graduellement en orangé, puis en rouge, et donne finalement une matière d'un bleu magnifique; il se produit dans cette circonstance un sel ammoniacal, auquel on donne le nom de *phlorizéate d'ammoniaque*.

La formation de ce produit s'exprime au moyen de l'équation

$$C^{42}H^{24}O^{20} + 2\,AzH^{3} + 6O = C^{42}H^{30}Az^{2}O^{26}.$$

La composition de la phlorizine est exprimée par la formule

$$C^{42}H^{24}O^{20}.$$

ARBUTINE. Éq. = 4975 ou 398.

§ 1091. L'infusion aqueuse des feuilles de busserole ou raisin d'ours donne par l'acétate de plomb neutre un précipité jaunâtre renfermant de l'acide gallique. La liqueur filtrée traitée par un excès d'acide sulfhydrique, pour séparer tout le plomb qu'elle renferme, étant soumise à l'évaporation jusqu'à ce qu'elle acquière la consistance d'un sirop, laisse déposer des cristaux bien définis. On purifie ces derniers en les exprimant entre des doubles de papier buvard, les dissolvant dans l'eau bouillante, filtrant sur du noir animal, et abandonnant la dissolution à l'évaporation spontanée.

Cette substance, à laquelle on donne le nom d'*arbutine*, forme des aiguilles groupées en faisceaux incolores et amères. Elle se dissout facilement dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle est parfaitement neutre. Une douce chaleur en détermine la fusion en dégageant de l'eau de cristallisation.

Mêlée avec de l'émulsine et exposée à une température de 25 à 30 degrés environ, une dissolution d'arbutine prend une teinte rougeâtre, et fournit par l'évaporation au bain-marie un résidu brunâtre d'où l'éther extrait un produit cristallisé qu'on désigne sous le nom d'*arctuvine*, tandis qu'il reste du glucose pour résidu.

La composition de l'arbutine est exprimée par la formule

$$C^{36}H^{22}O^{20}.$$

Le dédoublement de cette substance en arctuvine et en glucose s'explique facilement au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^{36}H^{22}O^{20}}_{\text{Arbutine.}} = \underbrace{C^{24}H^{10}O^{8}}_{\text{Arctuvine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}.$$

ESCULINE. Éq. = 6050 ou 484.

§ 1092. Cette substance, qu'on rencontre dans l'écorce du marronnier d'Inde, se présente sous la forme d'aiguilles incolores et inodores, qui possèdent une saveur amère et une réaction légèrement acide. Peu soluble dans l'eau froide, elle se dissout dans l'eau bouillante et se précipite par le refroidissement sous la forme d'une poudre cristalline. L'alcool et surtout l'éther la dissolvent difficilement.

La dissolution aqueuse d'esculine est remarquable par ses reflets chatoyants. Incolore par transmission, elle est bleue par réflexion. On observe encore cet effet dans une dissolution qui renferme à peine 1 millionième d'esculine. Les acides font disparaître le chatoiement, les alcalis colorent la liqueur en jaune et en augmentent le dichroïsme.

L'esculine fond à 160 degrés en un liquide qui se prend par le refroidissement en une masse amorphe. La distillation le décompose en fournissant un sublimé d'*esculétine*.

Les acides chlorhydrique et sulfurique étendus la transforment par ébullition en esculétine et glucose. C'est ce qu'exprime l'équation

$$\underbrace{C^{42}H^{24}O^{26}}_{\text{Esculine.}} = \underbrace{C^{18}H^{6}O^{8}}_{\text{Esculétine.}} + \underbrace{2\,(C^{12}H^{12}O^{12})}_{\text{Glucose.}}.$$

La solution d'esculine donne avec le sous-acétate de plomb un précipité jaunâtre que les lavages décomposent en partie. Les autres sels métalliques ne sont pas précipités.

La composition de l'esculine est représentée par la formule

$$C^{42}H^{24}O^{26}.$$

§ 1093. On retire de certaines variétés de lichens une substance parfaitement cristallisée qu'on désigne sous le nom d'*orcine* et dont la composition est exprimée par la formule

$$C^{14}H^{6}O^{4}.$$

Celle-ci, sous l'influence simultanée de l'air et de l'ammoniaque, se transforme pareillement en une substance d'un violet très-riche, qui forme la matière colorante de l'orseille, l'*orcéine*, dont la

formation s'explique au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{Orcine}} + AzH^{3} + 4O = \underbrace{C^{14}H^{7}AzO^{6}}_{\text{Orcéine}} + 2HO.$$

§ 1094. On extrait des feuilles du *Pinus sylvestris* une substance désignée sous le nom de *pinipicrine,* qui se dédouble sous l'influence des acides étendus en glucose et en une huile volatile. On rencontre pareillement dans le *Quercus robur* une substance qu'on désigne sous le nom de *quercitrin,* qui se dédouble, sous l'influence des acides étendus, en glucose et en une matière cristallisée à laquelle on a donné le nom de *quercétine*. Nous pourrions multiplier considérablement ces exemples ; on retire, en effet, d'un grand nombre de végétaux des produits analogues aux précédents, susceptibles de se convertir comme eux en glucose, et en de nouveaux produits de composition plus simple.

CHAPITRE CINQUANTE-DEUXIÈME.

FERMENTATION ALCOOLIQUE.

Ce qu'on entend par fermentation. — Fermentation alcoolique, dédoublement du sucre en alcool et acide carbonique. — Cas où le ferment tout formé est mis en contact avec le sucre. — Cas où le ferment n'existe qu'en germe et se développe sous l'influence de l'air; fermentation du moût de raisin. — Cas de reproduction du ferment; fabrication de la bière. — Hypothèses sur les causes de la fermentation. — Fermentation lactique et butyrique.

FERMENTATION ALCOOLIQUE.

§ 1095. On désigne sous le nom de *fermentation* une altération spontanée survenue dans une masse de matière organique par la seule présence d'une substance à laquelle on donne le nom de *ferment,* sans que celle-ci prenne ou cède la moindre chose au corps dont elle opère la décomposition. Le rôle de cet agent mystérieux, analogue à celui que nous a présenté dans quelques cas l'éponge de platine, paraît se borner à dédoubler des molécules complexes en molécules plus simples.

Dans les réactions chimiques ordinaires nous voyons deux corps s'unir en vertu d'une affinité plus ou moins énergique, ou bien encore une substance en expulser une autre d'une de ses combinaisons dont elle prend la place en vertu d'une affinité prépondérante. En outre, dans la production de ces différents phénomènes, nous avons vu sans cesse intervenir des agents tels que la chaleur, l'électricité, la lumière, dont il nous est impossible de méconnaître les effets, bien que nous en ignorions la nature.

Dans toute fermentation nous ne saurions au contraire appeler à notre aide ni les agents que nous venons de rappeler ni l'intervention de l'affinité.

Pour déterminer la fermentation, il faut seulement réunir certaines conditions, savoir :

1° Une température de 20 à 25 degrés; 2° de l'eau; 3° le contact de l'air; 4° une matière organisée azotée : c'est elle qui constitue le ferment; 5° une autre matière organique qui se décompose, c'est elle qui éprouve la fermentation.

Dans le cas particulier de la fermentation alcoolique, la seule que nous examinerons ici, les éléments du sucre se dissocient pour donner naissance à deux composés plus simples, l'acide carbonique et l'alcool qui forment presque exclusivement la masse des produits de la réaction.

En représentant la formule du sucre de raisin desséché à 130 degrés par

$$C^{12}H^{12}O^{12},$$

on aura

$$\underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}} = 4(CO^2) + 2\underbrace{(C^4H^6O^2)}_{\text{Alcool.}}.$$

Si l'on opère sur du sucre de raisin cristallisé, 2 molécules d'eau se séparent. Avec cette espèce de sucre, la fermentation marche d'une manière rapide, et, de plus, il faut employer peu de ferment pour opérer les transformations que nous venons d'indiquer.

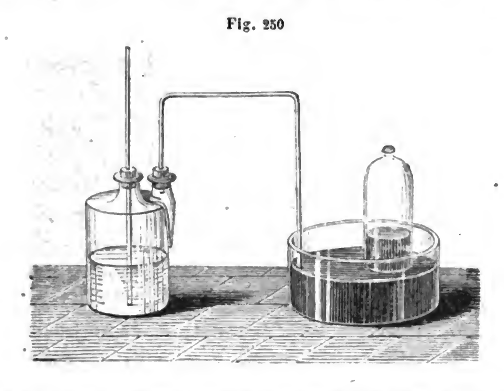
Remplace-t-on ce produit par du sucre de canne, la fermentation est beaucoup plus lente, différence que vous comprendrez sans peine lorsque je vous aurai fait voir que ce sucre passe d'abord à l'état de glucose avant de fermenter.

La démonstration de ce fait est des plus simples, il suffit pour cela d'arrêter l'opération en ajoutant une forte dose d'alcool absolu dès que les premières bulles d'acide carbonique commencent à se manifester. Une portion de la liqueur filtrée versée dans la dissolution chaude de tartrate cupro-potassique détermine immédiatement la séparation de flocons d'oxydule de cuivre hydraté, propriété dont est dépourvu, comme vous le savez, le sucre cristallisable de la canne ou de la betterave. Suivant des expériences toutes récentes de M. Berthelot, c'est à la partie soluble de la levûre de bière que serait due cette modification du sucre, tandis que les globules opéreraient la transformation ultérieure du sucre modifié en acide carbonique et alcool.

Quoi qu'il en soit, l'expérience s'exécute dans les laboratoires

en introduisant les matières dans un flacon à deux tubulures (*fig.* 250), au col duquel on adapte un tube propre à recueillir les

Fig. 250



gaz, tandis qu'on engage dans l'autre un tube droit qui peut servir de tube de sûreté. Le gaz, à mesure de sa production, vient se rendre dans un vase rempli de mercure ou d'eau dans lequel on dispose des éprouvettes remplies de ces liquides. L'examen du gaz dégagé démontre de la manière la plus nette que c'est de l'acide carbonique pur.

§ 1096. On peut distinguer, à l'égard du ferment dans son contact avec les matières sucrées, trois conditions bien différentes. Dans la première il n'existe pas encore, mais il tend à se produire avec la plus grande facilité sous l'influence de l'air : tel est le cas des fruits sucrés, et notamment du raisin. Dans la seconde, le ferment existe, mais se détruit à mesure qu'il exerce son action : tel est le cas fort simple de la levûre de bière à l'égard du glucose. Enfin, dans la troisième, le ferment naît, agit et se reproduit : tels sont les résultats fort intéressants que nous présente la fabrication de la bière.

Les phénomènes qui se produisent dans ce dernier cas sont des plus curieux; je vais essayer de vous les faire comprendre en quelques mots. Pour préparer ce liquide, on prend de l'orge qu'on pénètre d'eau, puis on l'abandonne à l'action d'une température de 15 à 20 degrés; la graine humide ne tarde pas alors à germer, et bientôt de la diastase se développe en quantité notable. A partir de

cette époque on arrête la germination par une dessiccation convenable, sans quoi la diastase se détruirait à son tour pour faire place à de nouveaux produits.

La germination et la dessiccation étant terminées, on mêle cette matière, broyée préalablement, avec de l'orge ordinaire moulue dans de grands cuviers renfermant de l'eau dont on élève graduellement la température jusqu'à 70 à 75 degrés. Dans ces conditions la diastase saccharifie la fécule ; en ajoutant alors au liquide une certaine quantité de levûre, on voit bientôt apparaître des bulles d'acide carbonique qui, se dégageant en abondance, forment une écume épaisse au-dessus du bain. Si, lorsque l'opération est terminée, on recueille la levûre, on trouve que son poids est beaucoup plus considérable que celui qu'on a primitivement employé. Le ferment paraît donc s'être développé dans cette circonstance aux dépens des matières albuminoïdes que contient l'orge.

La fabrication du vin est beaucoup plus simple, ce liquide résultant de l'action des matières albuminoïdes modifiées par le contact de l'air, et transformées en ferment, sur le sucre contenu dans le moût. Le raisin renferme-t-il une forte proportion de glucose, le vin est très-chargé d'alcool; en renferme-t-il peu, ce dernier est pauvre en principes alcooliques.

Le glucose converti en alcool constitue la vinosité, la force du vin; les autres substances contenues dans le grain de raisin ne sont qu'accessoires et servent à modifier sa saveur; c'est du nombre de ces matières, de leurs proportions et de leur état particulier que proviennent les variétés de vins qui sont si nombreuses et par suite les prix si divers qu'ils présentent. C'est en partant de ce principe qu'on a été amené dans les mauvaises années à améliorer les vins en ajoutant une certaine proportion de sucre de moût de raisin.

§ 1097. Lavoisier le premier établit la théorie de la fermentation. S'étant assuré que la somme des poids de l'alcool et de l'acide carbonique formés pendant cette opération était sensiblement égale au poids du sucre dont il faisait usage, il en conclut que ce phénomène se bornait à dédoubler cette substance en deux produits plus simples. C'est à cette occasion qu'il établit ce principe fondamental que dans la nature rien ne se perd ni ne se crée, que lorsqu'on

met en présence des substances de nature différente, il n'y a ni déperdition ni augmentation de poids, et que les seuls changements qu'on observe consistent en de simples modifications dans la nature des produits primitifs, qui se sont transformés en d'autres composés plus stables dans les conditions où s'accomplit l'expérience.

MM. Gay-Lussac et Thenard, de Saussure, Dumas et Boullay reprirent successivement, à des époques postérieures, l'étude de ce curieux phénomène et, partant de la composition du sucre et de l'alcool, admirent que sous l'influence du ferment le sucre se dédouble uniquement en alcool et acide carbonique si l'on part du glucose, le sucre de canne étant obligé de passer à cet état pour acquérir la propriété de fermenter. C'est ce qu'exprime l'équation que nous avons établie § 1095.

Lavoisier et plus tard Dubrunfaut avaient néanmoins observé, pendant la fermentation, la formation d'une petite quantité d'un acide que le premier crut reconnaître pour de l'acide acétique et que le second prit pour de l'acide lactique. Ces substances se forment-elles au moyen du sucre, la conclusion précédente devient évidemment impossible. Comment en effet expliquer le phénomène, à moins d'admettre que ces produits dérivent du ferment par des modifications qui sont survenues pendant l'opération?

M. Pasteur, dans un travail important publié tout récemment sur cette matière, a démontré qu'il y avait, en effet, production d'un acide dans la fermentation, mais que, bien différent de celui qu'avaient admis ses devanciers, c'était de l'acide succinique. Non-seulement il a constaté la présence de cet acide dans toutes les fermentations exécutées avec du sucre pur, soit à l'état de glucose, soit sous forme de sucre cristallisable, mais il en a de plus reconnu l'existence dans tous les échantillons de vins sur lesquels il a expérimenté. Cette substance, qui se forme en proportions sensiblement constantes, est toujours accompagnée d'une matière sucrée que l'évaporation laisse sous la forme d'un sirop et qui n'est autre que de la glycérine. Or, c'est bien aux dépens du sucre et non de la levûre que se sont formés ces produits, ainsi qu'on peut le démontrer par une analyse attentive. Si l'on introduit, en effet, dans un flacon de l'eau, du sucre, un peu de matières albumineuses et des quantités excessivement faibles de

levûre, on peut s'assurer, ainsi que l'a fait M. Pasteur, que les poids de l'acide succinique et de la glycérine sont chacun de beaucoup supérieurs au poids des matières organiques étrangères au sucre. De plus, le poids du dépôt de levûre qu'on recueille une fois l'opération terminée, diffère peu de celui qu'on avait fait intervenir au début. Ces faits établissent donc d'une manière incontestable que la levûre ne prend aucune part à la formation de ces produits.

L'acide succinique étant plus pauvre en hydrogène que le sucre, et la glycérine en renfermant une proportion supérieure, il faudrait, pour que ces produits dérivassent uniquement du sucre, que leurs poids fussent dans les rapports de 1,28:1 tandis, qu'ils se forment dans les rapports de 1:5. Il est donc de toute impossibilité que le sucre fournisse l'acide succinique et la glycérine dans les proportions indiquées par l'expérience, sans engendrer en même temps un produit beaucoup moins hydrogéné ou beaucoup plus oxygéné que le sucre lui-même. Or des analyses très-précises démontrent qu'il se forme toujours un léger excès d'acide carbonique, ce qui rend parfaitement compte de cette différence. M. Pasteur s'était, en outre, assuré que cet excédant d'acide carbonique ne pouvait être attribué à la fermentation des matières hydrocarbonées que contient la levûre postérieurement à la disparition du sucre.

En faisant varier la température, la pression, le poids et la nature des sucres, l'origine et la nature des levûres, l'état de neutralité ou d'acidité du milieu dans lequel s'accomplit le phénomène, M. Pasteur s'est assuré que la production d'acide succinique et de glycérine était constante. Comme, outre la formation de ces produits qui paraissent liés d'une manière aussi étroite au phénomène de la fermentation alcoolique que l'acide carbonique et l'alcool, on observe encore, suivant M. Pasteur, la production d'autres substances, on conçoit qu'il est véritablement impossible d'établir une équation chimique en équivalents pour un phénomène aussi compliqué. Au moment où il se produit de l'alcool, il se forme en effet de l'acide carbonique, de l'acide succinique, de la glycérine, de la cellulose des matières grasses, et très-probablement encore bien d'autres composés que leurs proportions beaucoup trop minimes n'ont pas permis de reconnaître en opérant sur de trop faibles quantité de sucre.

La proportion d'acide succinique et de glycérine étant très-faible relativement à celle de l'alcool et de l'acide carbonique, la première pensée qui se présente à l'esprit est que ces substances sont des produits accessoires de la fermentation alcoolique, peut-être corrélatifs d'une fermentation parallèle accomplie sous des influences particulières.

M. Pasteur, ayant étudié la levûre au microscope avec beaucoup d'attention pendant la durée du phénomène et n'ayant pas observé de modifications dans ce produit, pense que c'est uniquement à cette substance qu'il faut rapporter la formation de ces deux produits. Néanmoins, comme il a reconnu que la production de ces deux composés était un peu plus considérable lorsqu'on substitue des levûres anciennes à la levûre fraîche, il ne nous paraît pas suffisamment établi que la petite quantité de ces substances, bien que se produisant constamment, ne soit pas le résultat d'une modification opérée dans certains principes de la levûre.

Le ferment est un être organisé très-complexe constamment en voie d'altération et susceptible, par les modifications qu'il éprouve, de faire naître dans les corps avec lesquels on le met en contact des phénomènes très-différents. Je vous ferai voir en effet tout à l'heure que tandis que la caséine fraîche opère dans le glucose ou le sucre de lait une simple transformation polymérique, cette même substance, dans un certain état de décomposition, transforme ces mêmes produits en un acide infect avec dégagement d'hydrogène et d'acide carbonique.

Chaque ferment est susceptible de produire des dédoublements qui lui sont propres en agissant sur des substances parfaitement définies. C'est ainsi que la *pectase*, qui détermine la transformation de la pectine en acides pectosique et pectique, n'exerce aucune modification sur le sucre cristallisable, et que la synaptase qui dédouble l'amygdaline en divers produits, au nombre desquels figure l'essence d'amandes amères, se comporte comme une matière inerte à l'égard de la pectine et du sucre.

§ 1098. Diverses hypothèses ont été proposées relativement au rôle que joue le ferment dans la production de ces curieux phénomènes. Leuwenhoeck, étudiant la levûre de bière au microscope, la trouva formée de petits globules ovoïdes ou sphériques, mais il en ignora la nature chimique. Un siècle après environ, Fabroni,

rapprochant ce produit des substances animales, l'identifia avec le gluten.

Thenard reconnut ensuite que tous les jus sucrés naturels étant abandonnés au contact de l'air s'altèrent rapidement en produisant de l'alcool et fournissant un dépôt globulaire susceptible d'exciter la fermentation dans une dissolution de sucre pur. Quelques années plus tard, Gay-Lussac, par sa curieuse expérience sur le moût de raisin qui n'éprouve aucune altération en absence de l'air, en conclut que la présence de l'oxygène était nécessaire pour commencer la fermentation.

M. Cagniard de Latour reconnut postérieurement, par une étude microscopique approfondie du ferment, que cette substance était formée d'un amas de globules susceptibles de se reproduire par bourgeonnement et non une matière simplement organique, comme on l'avait supposé précédemment. Il conclut de ses expériences fort intéressantes que c'était probablement par quelque effet de leur végétation que les globules de levûre dégagent de l'acide carbonique de la liqueur sucrée en la convertissant en un liquide alcoolique.

Pour M. Liebig, le phénomène de la fermentation présenterait une bien plus grande simplicité. Suivant lui, le ferment serait une matière éminemment altérable qui déterminerait la dislocation de la molécule du sucre par suite de l'altération qu'elle éprouve elle-même en ébranlant par communication et dédoublant le groupement moléculaire de la substance fermentescible. La cause de la fermentation, pour le savant chimiste allemand, n'est donc autre chose que le mouvement qu'un corps en décomposition communique à d'autres matières dans lesquelles les éléments sont retenus à l'aide d'affinités très-faibles.

Berzelius, rejetant les idées de Cagniard de Latour et ne voulant pas accepter celles de Liebig, considéra la fermentation comme une simple action de contact analogue à celle que nous observons entre la mousse de platine et le bioxyde d'hydrogène.

Enfin M. Berthelot, dans un travail publié tout récemment, considère l'action de la levûre sur le sucre, non comme le résultat d'un acte physiologique ainsi que l'avait admis d'abord M. Cagniard de Latour et plus tard M. Pasteur, mais comme le résultat d'une sécrétion produite par le végétal mycodermique qui cons-

titue la levûre, cette substance ne formant pas un ferment unique et défini. Suivant lui, ce ne serait pas l'être vivant qui jouerait le rôle de ferment, il se bornerait à l'engendrer. Le ferment soluble, une fois produit, exercerait alors son action en dehors de tout acte vital ultérieur, cette action ne présentant de corrélation nécessaire à l'égard d'aucun phénomène physiologique.

Afin de se rendre un compte exact de ce phénomène, étudié si souvent sans avoir été jusqu'à présent complétement élucidé, M. Pasteur a soumis le ferment à un examen tout à la fois chimique et microscopique, en étudiant avec un soin minutieux les modifications qu'il éprouve pendant les différentes phases de l'opération.

Introduisant dans un flacon de l'eau distillée, du sucre pur et de très-petites quantités de levûre, il reconnut que, loin d'observer une formation d'ammoniaque, comme l'avait admis Dœbereiner, par suite de l'altération de la levûre, il y avait disparition d'une portion de celle qu'on ajoutait au liquide dans lequel on excite la fermentation toutes les fois qu'on emploie des quantités de levûre très-faibles, et que la liqueur ne contient pas, ou ne renferme que très-peu de principes albuminoïdes.

En introduisant dans une dissolution de sucre candi pur un sel ammoniacal, du tartrate par exemple, et d'autre part la matière minérale qui entre dans la composition du ferment, des cendres de levûre, et semant dans cette liqueur une proportion excessivement minime de levûre de bière, il vit les globules semés se développer, se multiplier et le sucre entrer en fermentation, tandis que la matière minérale se dissolvait graduellement et que l'ammoniaque disparaissait. En un mot, l'ammoniaque, en fixant les éléments de la matière sucrée, se changerait en cette matière albuminoïde complexe qui entre dans la constitution de la levûre, en même temps que les phosphates donneraient aux globules naissants les principes minéraux qui sont nécessaires à leur développement.

Lorsqu'on examine les globules au microscope, à la lumière vive du gaz, on distingue facilement les globules semés de ceux qui se sont formés ultérieurement, en raison de leur enveloppe épaisse qui se détache en cercle plus noir. La fermentation, du reste, ne présente jamais autant d'activité lorsqu'on ajoute un sel ammonia-

cal au liquide qui fermente que lorsqu'on fait intervenir une matière albumineuse. Néanmoins il est nécessaire que cette dernière soit dans un état particulier pour pouvoir servir à la nourriture et au développement des globules. C'est ainsi que l'albumine du blanc d'œuf est entièrement impropre à la reproduction des globules de levûre qu'on sème dans un liquide sucré, tandis qu'avec le sérum du sang ou les liquides exprimés des muscles la fermentation acquiert une très-grande activité.

Il en est de même relativement à la transformation du sucre en acide lactique : certaines substances azotées sont, en effet, beaucoup plus favorables que d'autres à cette espèce de fermentation.

Quoi qu'il en soit, suivant M. Pasteur, la levûre, au lieu de se détruire en présence du sucre pour donner naissance à des sels ammoniacaux, comme on l'avait admis antérieurement, se développerait, au contraire, au contact de ces sels, l'ammoniaque qu'ils renferment servant à créer des composés protéiques nécessaires à sa reproduction. La présence de la matière minérale et surtout sa nature ne sont pas moins essentiels à la production du phénomène que les éléments organiques. La supprime-t-on, en effet, du milieu qui renferme la levûre, le sucre et le sel ammoniacal, les globules semés ne se multiplient pas et l'on n'observe aucun mouvement de fermentation. Enlève-t-on les phosphates, la marche de cette opération se trouve très-sensiblement ralentie et modifiée.

La proportion de la cellulose qu'on rencontre dans la levûre après la fermentation étant supérieure à celle de la levûre normale, M. Pasteur en conclut qu'elle a pris naissance aux dépens des éléments du sucre.

La levûre, outre la cellulose, serait encore capable de créer de la matière grasse aux dépens du sucre. Cette espèce de graisse, qu'on rencontre dans la lie et qu'on considérait comme provenant des substances qui servent à la production de la levûre, paraît, suivant M. Pasteur, n'avoir pas d'autre origine que la matière sucrée qui subit la fermentation. L'expérience suivante, rapportée par ce savant, semble en effet démontrer que ce n'est pas une hypothèse purement gratuite. On mêle à de l'eau sucrée, préparée avec du candi très-pur, de l'extrait d'eau de levûre épuisé par l'alcool et l'éther, puis on ajoute à la solution quelques globules. La fermentation marche comme d'ordinaire, la levûre se reproduit, et

l'on obtient finalement une substance d'où l'éther extrait une proportion appréciable de matière grasse qui ne saurait provenir des substances employées, et dont il faut rapporter l'origine au sucre ou à la matière albuminoïde. Celle-ci prend également naissance lorsqu'on remplace l'albumine par un sel ammoniacal.

§ 1099. Plusieurs causes tendent à favoriser la fermentation; d'autres, au contraire, à s'y opposer et à l'arrêter souvent d'une manière complète.

Ainsi, de petites quantités d'acide paraissent favoriser l'accomplissement du phénomène; une quantité plus considérable tend au contraire à l'arrêter. Les alcalis employés à faible dose retardent la fermentation, mais au bout d'un certain temps elle reparaît avec son activité ordinaire; l'acide oxalique, l'acide sulfhydrique, l'acide arsénieux, la strychnine, et en général toutes les substances qui exercent une action toxique plus ou moins énergique sur les êtres organisés, détruisent la fermentation.

§ 1100. On désigne sous le nom de *graisse des vins* une maladie particulière qui se manifeste principalement dans les vins blancs et sous l'influence de laquelle ils deviennent filants. Un phénomène tout semblable s'observe en été dans un grand nombre de potions contenant de l'eau, du sucre et des matières organiques.

On peut déterminer facilement et presque à coup sûr cette sorte de fermentation, à laquelle on donne le nom de *fermentation visqueuse*, en dissolvant du sucre dans une décoction de levûre préalablement filtrée. La partie soluble du gluten produit un effet tout semblable, il en est de même de l'eau de riz. Le liquide prend bientôt la consistance et l'aspect d'un mucilage épais de graine de lin.

M. Peligot a constaté que toutes les fois que ce phénomène se présente il y a production d'un ferment globulaire qui présente avec la levûre une très-grande analogie. Une fois engendré, ce ferment développe à volonté la fermentation visqueuse dans une dissolution de sucre. D'après M. Favre, cette fermentation s'opère même à l'abri de l'air, et l'on n'observe aucun dégagement d'hydrogène.

Le tannin, précipitant ce ferment d'une manière complète de ses dissolutions, s'oppose à son action. C'est à l'existence d'une certaine quantité de tannin dans la rafle avec laquelle on les laisse

quelque temps en contact que les vins rouges doivent de n'être pas sujets à la graisse.

Il suffit donc de restituer aux vins blancs le tannin qui leur manque pour leur faire perdre cette fâcheuse propriété.

Dans beaucoup de circonstances on constate la présence de la mannite dans les produits sucrés qui éprouvent la fermentation visqueuse; peut-être la formation de cette substance est-elle due à l'action d'un ferment spécial.

§ 1101. Lorsqu'on met du glucose en contact avec de la levûre de bière, celle-ci se transforme, ainsi que nous venons de le voir, en alcool et en acide carbonique. En sera-t-il de même si nous remplaçons cette levûre par une autre matière azotée quelconque, par la caséine par exemple, qui n'est autre chose que le principe azoté du lait? Non; dans ce cas il ne se dégage plus trace de produit gazeux, le liquide n'exhale pas d'odeur spiritueuse, il a acquis une saveur fortement acide, et si on le sature par de la craie, on en peut retirer une quantité considérable de lactate de chaux. Si maintenant nous comparons la composition de l'acide lactique à celle du glucose, nous ne tardons pas à reconnaître que ces deux corps renferment exactement le charbon, l'hydrogène et l'oxygène dans les mêmes proportions; la seule différence consiste en ce que 1 molécule de glucose s'est scindée de manière à former 2 molécules d'acide lactique.

Cette réaction s'explique au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}} = \underbrace{2(C^6H^5O^5, HO)}_{\text{Acide lactique.}},$$

Il en est de même de la matière sucrée contenue dans le lait. Dans ce cas, on a

$$\underbrace{C^{24}H^{24}O^{24}}_{\text{Lactose.}} = \underbrace{4(C^6H^5O^5, HO)}_{\text{Acide lactique.}}.$$

Remplace-t-on la caséine fraîche par de la caséine arrivée à un état de putréfaction assez avancée, la scène change : la liqueur acquiert bien encore, au bout de quelque temps, une réaction acide comme précédemment, mais elle ne présente pas l'odeur spiritueuse de l'alcool; de même que dans le cas de la fermentation alcoolique, on observe un dégagement gazeux très-abondant. Ce

gaz n'est pas exclusivement formé par de l'acide carbonique; en effet, vient-on à l'agiter avec une dissolution de potasse, il laisse un résidu très-notable qui jouit de la propriété de s'enflammer en brûlant avec une flamme peu lumineuse : c'est de l'hydrogène.

Quant au produit liquide de la fermentation, il exhale l'odeur infecte du beurre; c'est de l'acide butyrique.

Cette réaction fort remarquable, observée par MM. Pelouze et Gélis, peut s'exprimer au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}} = 4CO^2 + 4H + \underbrace{C^8H^8O^4}_{\text{Ac. butyrique.}}$$

Dans la fermentation alcoolique ordinaire, la molécule du sucre se divise en deux produits; dans la fermentation butyrique, il se dégage bien encore de l'acide carbonique, mais à la place de l'alcool nous voyons figurer de l'acide butyrique et de l'hydrogène.

Lorsque la fermentation alcoolique s'accomplit sur une petite échelle, comme dans les laboratoires, il ne se forme presque absolument que de l'alcool et de l'acide carbonique. Dans la fermentation qui s'exerce sur une vaste échelle, comme dans l'industrie, on voit se produire, en même temps que l'alcool, d'autres composés dont le point d'ébullition est plus élevé, mais dont le rôle chimique présente avec cet alcool, ainsi que nous le constaterons dans un prochain chapitre, les plus frappantes analogies.

Dans la fermentation du jus de raisin, il se développe en même temps que l'alcool des huiles volatiles de nature particulière, douées d'odeurs très-variables qui constituent le bouquet des vins et qui donnent à cette liqueur alcoolique une valeur vénale très-différente, indépendamment de la quantité d'alcool qui y est contenue.

§ **1102.** Lorsqu'on distille une certaine quantité de vin et qu'on ajoute au résidu le produit distillé, la densité du mélange se trouve exactement la même que celle du vin avant la distillation. Or, comme l'alcool est plus léger que le vin, s'il s'était formé pendant la distillation, la pesanteur spécifique du mélange qu'il forme avec le résidu serait plus faible que celle du vin lui-même, ce qui n'arrive jamais. Donc le vin renferme de l'alcool tout formé.

Les eaux-de-vie proviennent de la distillation des matières sucrées qui ont subi la fermentation.

On peut diviser en trois classes distinctes les matières propres à la fabrication de l'alcool.

Dans la première nous placerons celles qui, renfermant de l'alcool tout formé, peuvent le donner par simple distillation. Exemples : vin, bière, cidre.

Dans la seconde se rangent les substances sucrées solides ou liquides qui, par une fermentation convenable, donnent de l'alcool. Cette classe comprend tous les liquides sucrés que l'on extrait des plantes, des racines, des fruits.

Enfin, la troisième classe comprend toutes les substances qui ne contiennent ni sucre ni alcool, mais qui peuvent par une réaction chimique se transformer successivement en l'un et l'autre de ces corps. C'est le cas des substances amylacées, telles que le froment, le seigle, l'orge, le riz, etc.

Pour obtenir l'alcool des liquides fermentés, il suffit de les soumettre à la distillation au bain-marie dans un alambic, ainsi que nous le ferons voir dans le chapitre suivant, en ne recueillant que les premiers produits; mais quelque soin qu'on apporte à ces distillations, on ne parvient jamais à se procurer de l'alcool pur : on obtient seulement de l'alcool du commerce, ou alcool à 36.

CHAPITRE CINQUANTE-TROISIÈME.

ALCOOL.

Alcool, son extraction des liquides fermentés. — Préparation de l'alcool absolu. — Propriétés physiques et chimiques. — Action de l'oxygène, du chlore, du brome, de l'eau, des bases, des acides. — Évaluation de la richesse d'une liqueur alcoolique, alcoomètre centésimal. — Action de l'acide sulfurique sur l'alcool, acide sulfovinique, éther, théorie de l'éthérification. — Ethers simples. — Éther chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, cyanhydrique. — Sulfures d'éthyle. — Séléniures. — Tellurures. — Éthers composés. — Azotite d'éthyle. — Azotate d'éthyle. — Acide éthylphosphoreux et éthylphosphites. — Phosphates d'éthyle. — Sulfite. — Sulfates d'éthyle. — Borates d'éthyle. — Silicates d'éthyle. — Acide carbovinique. — Carbonate d'éthyle. — Acide sulfocarbovinique ou xanthique. — Bioxysulfocarbonate d'éthyle. — Éther sulfocarbonique. — Disulfocarbonate d'éthyle. — Xanthogénamide. — Cyanate d'éthyle. — Cyanurate d'éthyle. — Formiate d'éthyle. — Acétate d'éthyle. — Butyrate d'éthyle. — Benzoate d'éthyle. — Cuminate d'éthyle. — Salicylate d'éthyle. — Oxalate d'éthyle. — Succinate d'éthyle. — Considérations générales sur les éthers simples et composés.

ALCOOL. Éq. = 575 ou 46.

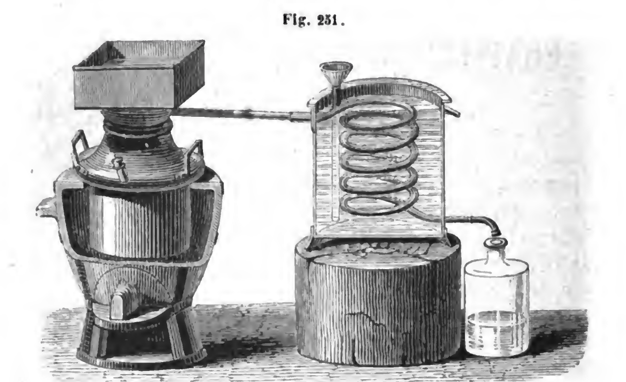
§ 1103. L'alcool est un produit dont la découverte date de plusieurs siècles; on l'attribue généralement à Arnaud de Villeneuve, célèbre alchimiste qui vivait à Montpellier vers 1300.

Ce produit peut s'extraire à l'aide de divers procédés des différentes liqueurs qui ont subi la fermentation alcoolique.

Tous se résument à soumettre la liqueur fermentée (vin, cidre ou bière, etc.) à des distillations fractionnées, résultat auquel on parvient facilement au moyen de l'alambic usuel composé d'une cucurbite et d'un serpentin (*fig.* 251). On ne saurait toutefois dégager de cette façon tout l'alcool qu'à la condition de porter le

liquide jusqu'à la température de l'ébullition de l'eau, ce qui don-

Fig. 251.



nerait nécessairement un alcool trop faible, et nécessiterait, par suite, plusieurs distillations successives.

Édouard Adam, par d'heureuses modifications, améliora considérablement la distillation. A cet effet, il fit barboter la vapeur de la cucurbite dans une série de vases de forme ellipsoïdale, figurant un grand appareil de Woolf. L'alcool très-concentré parvenait seul dans les derniers vases; les récipients intermédiaires renfermant des liquides alcooliques de plus en plus faibles, les reversaient les uns dans les autres, à l'aide de robinets, après chaque opération.

Cellier-Blumenthal perfectionna la distillation en la rendant continue; la liqueur fermentée servant exclusivement à la condensation, il utilisait toute la chaleur de la vapeur aqueuse, en la condensant pour vaporiser l'alcool.

Cet appareil, modifié par M. Laugier (*fig.* 252 et 253), se compose de quatre vases : deux chaudières, un rectificateur, et un serpentin. La première chaudière D est montée sur un foyer dont la flamme perdue passe par des carneaux sous la seconde chaudière C; cette dernière étant plus élevée permet de verser le liquide qu'elle contient dans la précédente, au moyen d'un robinet qui les fait communiquer.

De la seconde chaudière la vapeur s'élève, au moyen d'un tube.

vers le rectificateur B, et parvient finalement, après plusieurs cir-

Fig. 252

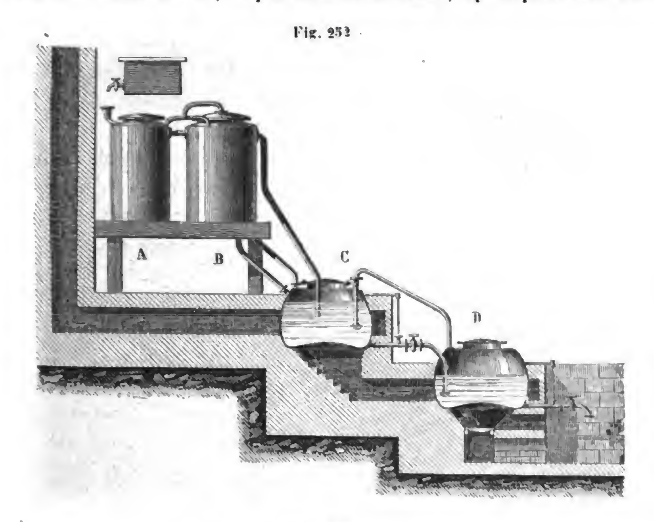
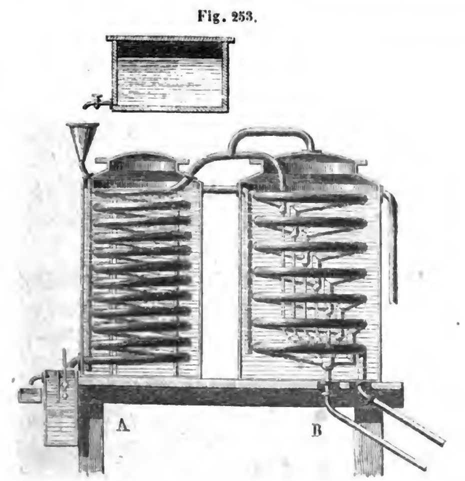


Fig. 253.



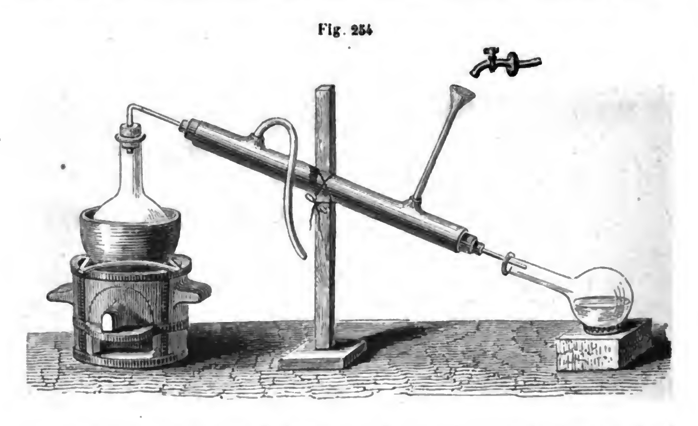
convolutions, dans le serpentin A. Le liquide provenant de la condensation de cette vapeur s'écoule par le bout du serpentin

dans une éprouvette contenant un alcoomètre, et dont le trop-plein se déverse dans la barrique, qui s'emplit au fur et à mesure.

§ 1104. L'alcool qu'on obtient de cette façon renferme une assez forte proportion d'eau ; pour l'en dépouiller complétement, et le ramener à l'état d'alcool anhydre, il est nécessaire de lui faire subir certains traitements.

Le procédé le plus simple et le plus usité consiste à le rectifier à plusieurs reprises sur de la chaux vive réduite en poudre. A cet effet on introduit l'alcool avec la chaux vive dans un ballon (*fig.* 254), on laisse les matières en contact pendant douze à vingt-

Fig. 254



quatre heures, puis on distille au bain-marie; en répétant à deux ou trois reprises ce traitement, on obtient de l'alcool parfaitement anhydre.

On a tenté de remplacer la chaux par d'autres substances avides d'eau, telles que le carbonate de potasse sec, l'acétate de potasse fondu; mais cette substitution, plus coûteuse, n'a pas fourni de meilleurs résultats.

Lorsqu'on place de l'alcool étendu d'eau dans une membrane animale, une vessie par exemple, peu à peu l'eau traverse la membrane et s'évapore, tandis que l'alcool se concentre.

Ce mode de concentration, quoique fort simple, ne saurait cependant être employé; en effet, à mesure que l'alcool s'enrichit, il devient de plus en plus apte à dissoudre les matières grasses

qui tapissent les parois intérieures de la membrane, de sorte qu'on obtiendrait finalement de l'alcool très-concentré, mais très-impur, doué d'une odeur et d'une saveur fort désagréables.

On peut également se procurer de l'alcool anhydre en plaçant sous le récipient de la machine pneumatique un flacon contenant de l'alcool du commerce et de la chaux vive. L'alcool aqueux se volatilise, la chaux, substance très-avide d'eau, s'empare de la vapeur aqueuse, mais non de la vapeur alcoolique pour laquelle elle ne possède aucune affinité. Une fois que l'espace est saturé de cette dernière, il ne saurait s'en former de nouvelle, tandis qu'il se produit incessamment de la vapeur d'eau, la chaux jouissant de la propriété de l'absorber au fur et à mesure de sa production.

Cette méthode fort simple permet donc d'obtenir facilement de l'alcool anhydre, mais elle ne présente aucun intérêt au point de vue industriel.

§ 1105. L'alcool pur est un liquide incolore, très-mobile, d'une odeur faible et agréable, mais enivrante. Sa saveur est caustique et brûlante, ce qui tient à ce qu'il enlève de l'eau aux parties vivantes et molles avec lesquelles on le met en contact. Injecté dans les veines, il produit une mort subite en coagulant le sang; introduit dans l'estomac en quantité notable, il occasionne également la mort.

Cette propriété de coaguler les substances de nature albumineuse le rend d'un emploi précieux pour la conservation des préparations anatomiques.

La densité de l'alcool est égale à 0,795 à la température de 15 degrés. Il est très-inflammable et brûle avec une flamme peu éclairante.

On n'a pu jusqu'à présent solidifier l'alcool, même en opérant à un froid de — 90°. Dans ces circonstances il acquiert une certaine viscosité.

L'alcool bout à 78°, 5. La densité de sa vapeur est égale à 1,601.

A une température élevée, la vapeur d'alcool se décompose en donnant naissance à des produits nombreux.

Cette vapeur, mêlée d'oxygène dans les rapports de 1 à 3, détone avec explosion quand on fait traverser le mélange par une étincelle électrique. Il se produit de l'acide carbonique et de l'eau.

Abandonné au contact de l'air dans un vase mal fermé, l'alcool en absorbe lentement l'oxygène à la température ordinaire et s'acidifie. Met-on en présence de ce mélange d'alcool et d'air, du noir de platine, des corps poreux, des substances azotées en décomposition, bientôt alors on voit cet alcool fixer l'oxygène de l'atmosphère et se transformer successivement en aldéhyde et en acide acétique, ainsi que l'expriment les formules suivantes :

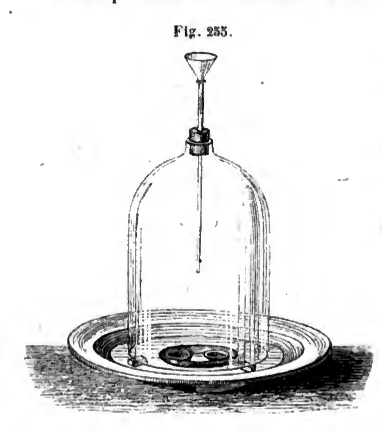
Alcool...............	$C^4H^6O^2$,
Aldéhyde............	$C^4H^4O^2$,
Acide acétique.......	$C^4H^4O^4$.

On voit par là que le tiers de l'hydrogène de l'alcool s'oxyde d'abord et s'élimine sous forme d'eau, tandis qu'en second lieu l'oxygène se fixe sur la molécule modifiée.

Pour opérer ces transformations de l'alcool d'une manière commode, on peut opérer de la manière suivante :

On dispose sur une assiette et en son centre (*fig.* 255) une petite soucoupe dans laquelle on place des verres de montres renfermant du noir de platine. L'expérience étant disposée de la sorte, on recouvre l'assiette d'une cloche de verre munie d'une ouverture supérieure dans laquelle on engage par l'intermédiaire d'un bouchon un tube à entonnoir terminé en pointe effilée, par lequel on fait tomber de l'alcool goutte à goutte sur le platine divisé. La cloche ne repose pas directement sur l'assiette, mais bien sur des bouchons, ce qui permet le renouvellement de l'air. On voit bientôt des vapeurs se condenser sur les parois intérieures de la cloche, y ruisseler et se réunir sur l'assiette en une couche dont l'épaisseur augmente graduellement. Ce liquide, doué d'une acidité très-forte, est complexe et renferme, outre de l'acide acétique, une certaine quantité d'*al*-

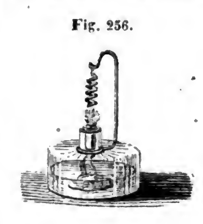
Fig. 255.



déhyde et d'*acétal*. Lorsqu'on oxyde l'alcool sur une grande échelle, comme dans la fabrication du vinaigre, on trouve parfois à ce liquide une saveur et une odeur particulières dues à la présence de ces produits.

Lorsque l'alcool brûle lentement à l'air, sa combustion n'est jamais complète. Une spirale de platine chauffée au rouge et plongée dans de la vapeur d'alcool, y demeure incandescente, si l'on a soin de ménager convenablement le renouvellement de l'air; il se forme également dans cette expérience, qu'on désigne sous le nom d'*expérience de la lampe sans flamme* (*fig.* 256) une quantité considérable d'aldéhyde. Cette même aldéhyde paraît encore prendre naissance lorsqu'on laisse tomber de l'alcool goutte à goutte sur une surface dont la température est portée à 300 degrés environ.

Fig. 256.



L'hydrogène, l'azote, le carbone, le bore, le silicium, etc., n'exercent aucune action sur l'alcool.

Ce liquide dissout un peu de soufre et de phosphore.

Le chlore et le brome altèrent profondément l'alcool. Ce produit, en perdant une certaine portion d'hydrogène sans rien gagner, se change d'abord en *aldéhyde*. En effet on a

$$C^4H^6O^2 - H^2 = \underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Aldéhyde.}} = C^4H^3O,\ HO.$$

En continuant l'action du chlore et du brome, on obtient du *chloral* et du *bromal*, représentés par les formules

$$C^4HCl^3O^2 \quad \text{et} \quad C^3HBr^3O^2,$$

qui dérivent, comme on le voit, de l'aldéhyde par la substitution de trois molécules de chlore ou de brome à trois molécules d'hydrogène.

L'iode doit donner des résultats semblables; néanmoins on ne connaît pas l'iodal.

Lorsqu'on laisse tomber un globule de potassium ou de sodium dans l'alcool anhydre, une action très-vive se manifeste, et l'on observe un dégagement très-abondant de gaz hydrogène. Par le refroidissement, on obtient une masse incolore cristallisée, dont

la composition ne diffère de celle de l'alcool normal qu'en ce que 1 équivalent d'hydrogène s'y trouve remplacé par 1 équivalent de potassium ou de sodium. Ces réactions peuvent s'exprimer au moyen des équations suivantes :

$$C^4H^6O^2 + K = C^4H^5KO^2 + H.$$
$$C^4H^6O^2 + Na = C^4H^5NaO^2 + H.$$

§ 1106. L'alcool a beaucoup d'affinité pour l'eau, et quand on le mêle avec ce liquide, il se dégage un peu de chaleur. Un phénomène inverse se présente lorsqu'on remplace l'eau liquide par de la glace pilée ou mieux par de la neige. Lorsqu'on mêle, par exemple, de l'alcool anhydre à 0 degré avec de la neige également à 0 degré, la température peut s'abaisser jusqu'à — 37 degrés, si la quantité de neige employée excède un peu celle que l'alcool peut fondre.

Quand on mêle l'alcool avec l'eau, il se produit une contraction qui augmente peu à peu, jusqu'à ce que le mélange se trouve composé de 100 parties d'alcool et de 116,23 parties d'eau, ce qui correspond à un hydrate représenté par la formule

$$C^4H^6O^2 + 6HO.$$

Lorsqu'on soumet à la distillation de l'alcool étendu, les premiers produits condensés sont toujours les plus riches en alcool, et la température à laquelle la liqueur bout s'élève graduellement.

§ 1107. On donne le nom d'*eaux-de-vie* à des mélanges d'alcool et d'eau qui contiennent environ parties égales de ces deux liquides, tandis qu'on désigne sous le nom d'*esprits* des mélanges qui renferment une plus forte proportion d'alcool absolu.

La richesse d'un esprit s'apprécie toujours d'après la quantité d'alcool réel qu'il renferme ; il n'en est pas de même d'une eau-de-vie : sa valeur vénale dépend donc de deux éléments, savoir : son origine et son ancienneté.

Pour déterminer la teneur en alcool absolu d'un alcool commercial, on se sert de l'alcoomètre de Gay-Lussac, ou alcoomètre centésimal, cet instrument permettant d'exprimer immédiatement la quantité d'alcool réel que contient la liqueur. L'expérience doit être faite à 15 degrés ; si la liqueur ne possède pas cette température, on l'y ramène facilement en l'échauffant ou la refroidissant.

Du reste, M. Gay-Lussac a construit des Tables de correction qui permettent, au moyen de l'alcoomètre, de déterminer la richesse d'une liqueur alcoolique prise à différentes températures.

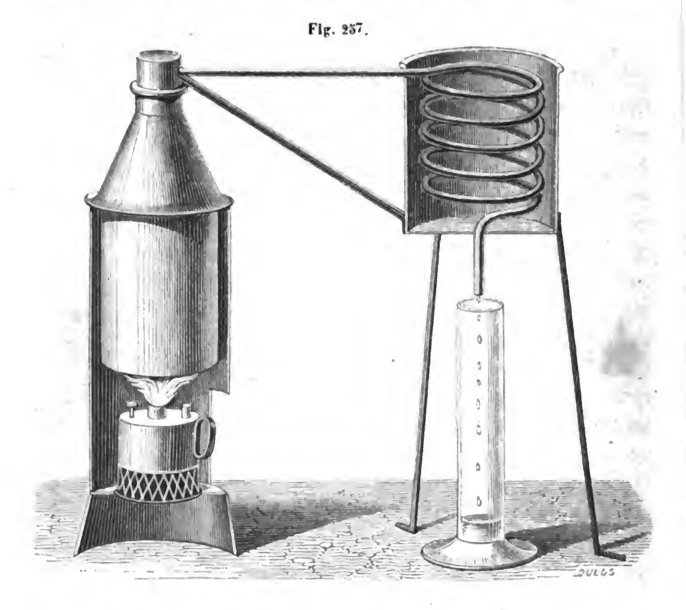
Le principe de la graduation de l'alcoomètre centésimal est fort simple. On commence par introduire cet instrument dans de l'alcool absolu; il oscille pendant un certain temps, puis s'arrête en un certain point, où l'on marque 100. Placé ensuite dans de l'eau distillée pure, il s'enfonce d'une moindre quantité; lorsqu'il se trouve complétement en équilibre, on y marque le point 0. En introduisant successivement l'alcoomètre dans des mélanges renfermant 90 d'eau et 10 d'alcool, 80 d'eau et 20 d'alcool, etc., on obtiendra de la sorte une échelle qui permettra d'évaluer les différents degrés de l'alcoomètre.

On ne saurait déterminer la richesse alcoolique d'un vin par la densité de ce liquide évaluée à l'aide de l'alcoomètre, ce qui se conçoit aisément, ce vin n'étant pas un simple mélange d'alcool et d'eau, mais renfermant, en outre, en dissolution des substances organiques et salines.

Pour évaluer cette richesse, il faut donc nécessairement en extraire l'alcool par distillation. A cet effet, on introduit dans un petit alambic en cuivre (*fig.* 243) au col duquel vient s'adapter un serpentin, 300 centimètres cubes du vin à essayer. Le serpentin est engagé dans une caisse métallique où l'on fait arriver constamment de l'eau froide, afin de condenser complétement les vapeurs alcooliques. L'extrémité du serpentin communique avec une éprouvette graduée, dans laquelle on recueille l'alcool condensé. Lorsque le volume de l'alcool recueilli est égal au tiers de celui du vin soumis à l'expérience, on y ajoute une quantité d'eau telle, que ce volume occupe, de même que le vin, 300 centimètres cubes. L'alcoomètre plongé dans le liquide fait connaître immédiatement la teneur du vin en alcool. Si le liquide spiritueux soumis à l'expérience est très-pauvre en alcool, il est préférable de ne pas étendre d'eau le produit de la distillation, et d'en déterminer immédiatement le degré alcoométrique. Il suffit alors de diviser ce nombre par 3 pour avoir sa richesse alcoolique. Supposons, par exemple, que le liquide obtenu par cette distillation marque 18 degrés à l'alcoomètre, on en conclura que le vin renferme 18 tiers, c'est-à-dire 6 pour 100 de son volume d'alcool absolu.

On doit à MM. Brossard-Vidal et Conaty un procédé qui permet

Fig. 257.



d'évaluer la richesse d'une liqueur alcoolique au moyen de la température d'ébullition que marque un thermomètre dont le réservoir plonge dans cette liqueur au moment où l'ébullition se manifeste. L'eau bouillant à 100 degrés sous la pression de $0^m,760$, tandis que l'alcool bout à $78^o,4$, il est clair qu'un mélange de ces deux liquides manifestera le phénomène de l'ébullition à une température intermédiaire d'autant plus rapprochée de 100 degrés qu'il renfermera plus d'eau. Il suffira dès lors de construire une Table indiquant les températures d'ébullition correspondant aux différents mélanges d'alcool et d'eau, qu'on déduit d'expériences directes faites avec le même thermomètre sur des mélanges d'un titre connu.

L'appareil se compose d'une bouilloire en cuivre destinée à recevoir une petite quantité du liquide qu'il s'agit de titrer. Une lampe à alcool placée sous la bouilloire amène au bout de quelques minutes le liquide à l'ébullition. Un thermomètre à mercure

gradué expérimentalement, portant les divisions des degrés alcooliques sur une échelle mobile correspondant aux degrés centésimaux de l'alcoomètre de Gay-Lussac, plonge dans le liquide. La colonne mercurielle de l'instrument s'élève à mesure que le liquide s'échauffe et devient stationnaire, au moment de la pleine ébullition, assez longtemps pour permettre de lire le titre du liquide.

Afin que les variations de la pression barométrique n'apportent pas d'erreurs dans ces sortes de déterminations, l'échelle qui porte les divisions est mobile le long du tube thermométrique.

On peut appliquer cet appareil à la détermination de la richesse des vins et des divers spiritueux, mais on n'obtient dans ce cas qu'une approximation.

§ 1108. Le tableau suivant fait connaître la quantité d'alcool contenu dans quelques vins et boissons spiritueuses, déduite en grande partie des analyses de M. Gay-Lussac.

Vins.	Alcool p. 100.
Grenache	16,0
Jurançon blanc	15,2
Saint-Georges	15,0
Malaga	15,1
Chypre	15,1
Madère très-vieux	16,0
Frontignan	11,8
Ermitage rouge	11,3
Côte rôtie	11,3
Sauterne blanc	15,0
Château-Latour	9,7
Château-Laffite	8,7
Château-Margot	8,7
Brane-Mouton	9,0
Sainte-Estèphe	9,7
Tokai	9,1
Bon vin de Bourgogne	11,0
Mâcon	10,0
Champagne	11,6
Vin du Cher	8,7
Vin au détail à Paris	8,8

Vins.	Alcool p. 10
Vin de la Société Œnophile......	10,0
Cidre le plus fort.................	9,1
Cidre le moins spiritueux.........	4,8
Ale d'Édimbourg.................	5,7
Porter de Londres................	3,9
Vieille bière de Strasbourg.......	3,9
Bière nouvelle....................	3,0
Bière rouge de Lille..............	2,9
Bière blanche de Lille............	2,9
Bière de Paris....................	1,9

§ 1109. L'eau-de-vie se prépare dans les pays vignobles par la distillation des vins de qualité inférieure. Dans les pays du Nord on emploie pour cette préparation le moût d'orge et celui de pommes de terre fermentées.

Le mode de distillation varie beaucoup, néanmoins on peut les ramener tous à deux méthodes. La première consiste à distiller la liqueur fermentée de manière à obtenir un produit alcoolique faible qui, soumis à une seconde distillation, donne une liqueur plus forte qui constitue l'eau-de-vie proprement dite. La seconde méthode fournit dès la première distillation un produit plus fort qu'on étend d'eau pour la transformer en eau-de-vie.

En France on fait particulièrement usage des appareils de E. Adam, de Cellier-Blumenthal, de Dessons et de Laugier dans les distilleries.

L'eau-de-vie provenant de la distillation des vins présente une couleur jaune, qu'elle doit à la présence d'une matière extractive particulière. Sa saveur particulière assez agréable doit être attribuée à la présence de l'éther acétique.

Les eaux-de-vie de grains, de marc, de mélasses possèdent une saveur assez désagréable, qu'elles doivent à la présence d'une huile essentielle âcre que nous étudierons plus loin sous le nom d'alcool *amylique*.

On prépare aux Antilles une eau-de-vie connue sous le nom de *tafia* par la fermentation de la canne à sucre. Le *rhum* est une eau-de-vie plus forte qu'on obtient avec la mélasse et l'écume du sirop de canne. Le *kirsch* se prépare dans les Vosges, en Suisse

et dans quelques parties de l'Allemagne au moyen des merises qu'on écrase et qu'on fait fermenter avec leurs noyaux. Le *rack* des Orientaux est une eau-de-vie très-forte qu'on prépare avec du riz ou de la séve du palmier fermentée.

Enfin, en distillant l'eau-de-vie sur des substances aromatiques, on obtient des boissons présentant des saveurs variables; le *genièvre* ou le *gin*, par exemple, se prépare en ajoutant au moût des baies de genièvre pilées pendant la fermentation.

§ 1110. Les acides exercent sur l'alcool une action remarquable sur laquelle nous devons insister.

L'alcool dissout presque tous les acides, et de leur réaction mutuelle peuvent résulter trois sortes de produits.

Tantôt il perd la moitié de son eau et se convertit en éther. C'est ainsi qu'agissent les acides sulfurique, phosphorique, etc.

Tantôt l'acide, par son contact avec l'alcool, donne naissance à des composés neutres. C'est ainsi que se comportent les différents acides monobasiques et notamment les acides acétique, butyrique, benzoïque, etc.

Enfin l'acide est-il polybasique, il peut engendrer tout à la fois des composés neutres et des composés acides auxquels on donne le nom d'*acides viniques*. C'est ainsi qu'agissent les acides sulfurique, phosphorique, etc.

Si l'acide cède facilement de l'oxygène, comme les acides chlorique, chromique, etc., l'alcool est détruit et transformé en d'autres produits plus simples.

L'alcool et les acides donnent en outre naissance, par simple mélange, à des résultats très-curieux.

L'acide sulfurique concentré, mêlé avec de l'alcool pur, n'agit sur aucun carbonate neutre; il décompose très-bien, au contraire, l'acétate de potasse.

L'acide chlorhydrique dissous dans l'alcool n'agit pas sur le carbonate de potasse; il décompose facilement, au contraire, les carbonates de soude, de strontiane et de chaux.

L'acide azotique mêlé d'alcool ne décompose pas le carbonate de potasse; il agit vivement, au contraire, sur ceux de strontiane et de chaux.

Les acides acétique et tartrique dissous dans l'alcool ne décomposent aucun carbonate.

On n'a pu jusqu'à présent donner de ces faits aucune explication satisfaisante.

L'alcool dissout les hydrates de potasse et de soude; sous l'influence de la chaleur, l'alcool s'altère, vers 210 à 220 degrés, de l'hydrogène se dégage, tandis qu'il reste un acétate alcalin. L'équation suivante rend compte de cette réaction :

$$C^4H^6O^2 + KO, HO = C^4H^3O^3, KO + 4H.$$

L'alcool dissout les sulfures alcalins et terreux.

Les chlorures, bromures, iodures, etc., se dissolvent en général dans l'alcool et forment avec ce produit des combinaisons définies et cristallisées.

L'alcool forme avec plusieurs sels des combinaisons définies et cristallisables, présentant peu de stabilité pour la plupart et facilement décomposables par l'eau. L'alcool paraît jouer, dans ces composés, le rôle de l'eau de cristallisation.

Il dissout avec une grande facilité les résines, les éthers, les huiles grasses et volatiles, les alcaloïdes, et beaucoup d'acides organiques. On peut dire, en général, que l'alcool est un excellent dissolvant pour les matières très-hydrogénées.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR L'ALCOOL.

ACIDE SULFOVINIQUE. Éq. = 1575 ou 126.

§ 1111. Si l'on fait un mélange d'acide sulfurique au maximum de concentration et d'alcool anhydre, on observe un assez grand dégagement de chaleur. Si l'on étend d'eau la liqueur refroidie, puis qu'on y ajoute du carbonate de baryte en poudre fine, du sulfate de baryte se dépose, tandis que l'eau retient en dissolution un sel particulier formé par cette base. La dissolution de ce sel, abandonnée à l'évaporation spontanée, le laisse déposer sous la forme de tables incolores d'une grande beauté. Cette dissolution, décomposée par une quantité convenable d'acide sulfurique, donne du sulfate de baryte qui se précipite, tandis que l'acide qui y existait primitivement demeure dissous.

La composition de cet acide est représentée par la formule

$$2SO^3, C^4H^5O + HO.$$

On le désigne sous le nom d'*acide sulfovinique*.

Il dérive naturellement de l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool. En effet, on a

$$2(SO^3, HO) + C^4H^6O^2 = (2SO^3, C^4H^5O, HO) + 2HO.$$

Dans les sulfovinates, l'équivalent d'eau basique qui fait partie de l'acide est remplacé par la base du sel. Ainsi le sulfovinate de baryte est représenté par la formule

$$2SO^3, C^4H^5O, BaO.$$

Ces sels peuvent encore être considérés comme des sulfates doubles à base métallique et du composé C^4H^5O. On peut alors les représenter au moyen de la formule

$$SO^3, C^4H^5O + SO^3, MO.$$

L'acide sulfovinique concentré dans le vide sec se présente sous la forme d'un liquide sirupeux, incolore, dont la saveur est fort aigre. Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'eau. L'éther ne le dissout pas.

L'acide sulfovinique s'altère spontanément à la longue. La chaleur altère l'acide concentré, de l'éther se dégage, et l'on obtient de l'acide sulfurique étendu ; si l'on chauffe plus fortement, la matière se charbonne, et l'on observe un dégagement de gaz oléfiant et d'acide sulfureux.

L'acide sulfurique et l'acide azotique le décomposent à chaud.

Les sulfovinates sont solubles dans l'eau ; frottés entre les doigts, ils produisent la sensation des substances grasses ; ils présentent un aspect nacré. La distillation les détruit ; il se dégage de l'eau, de l'acide carbonique, du gaz oléfiant et de l'acide sulfureux ; il se condense en outre un liquide oléagineux de composition assez complexe, auquel on donne le nom d'*huile de vin pesante ;* la cornue retient un mélange de sulfate et de charbon. Distillés à l'état sec avec de l'hydrate de potasse, ils donnent de l'alcool ; si l'on remplace la potasse par de l'acide sulfurique, on obtient un mélange d'alcool et d'éther. Leur solution aqueuse se décompose par l'ébullition. Il suffit, suivant M. Kolbe, d'ajouter à la liqueur un peu de potasse caustique pour empêcher cette décomposition de se produire.

L'acide sulfovinique est le type d'une série d'acides désignés sous le nom d'*acides viniques,* qui sont constitués de la même manière, ainsi que nous aurons l'occasion de le constater dans le chapitre prochain, où nous passerons en revue les divers homologues de l'alcool.

ACIDE ISÉTHIONIQUE. Éq. = 1575 ou 129.

§ **1112**. A côté de l'acide sulfovinique nous placerons une combinaison isomère qu'on désigne sous le nom d'acide *iséthionique*.

Ce produit, qui prend naissance lorsqu'on fait bouillir avec de l'eau le sulfate de carbyle dont j'ai signalé la formation, § 357, peut également s'obtenir par l'action prolongée de l'acide sulfurique sur l'alcool. On le trouve encore dans les résidus de la préparation de l'éther.

Pour obtenir cet acide en forte proportion, on fait arriver avec précaution des vapeurs d'acide sulfurique anhydre dans de l'alcool absolu, maintenu dans un mélange de glace et de sel, de manière à obtenir un liquide jaunâtre et huileux. On ajoute alors de l'eau, puis on fait bouillir pendant quelque temps. On sature enfin la liqueur par du carbonate de baryte.

L'iséthionate de baryte permet d'obtenir les autres iséthionates par double décomposition au moyen des sulfates solubles.

Quant à l'acide libre, on le prépare en décomposant avec précaution le sel de baryte par une dose convenable d'acide sulfurique étendu, filtrant la liqueur et évaporant d'abord à une douce chaleur, puis dans le vide au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique.

L'acide iséthionique est un liquide visqueux, très-acide, qui décompose le sel marin ainsi que les acétates. Il supporte une température de 150 degrés sans se décomposer, mais il noircit lorsqu'on le chauffe plus fortement. Il forme avec les différents oxydes des sels solubles et cristallisables.

Les iséthionates se distinguent des sulfovinates par une stabilité beaucoup plus grande. On peut en général les chauffer jusqu'à 200 degrés sans en opérer la décomposition.

Lorsqu'on fait fondre un iséthionate avec de l'hydrate de po-

tasse, il se dégage de l'hydrogène, et l'on obtient un mélange de carbonate, d'oxalate, de sulfate et de sulfite, dont la proportion varie suivant la température à laquelle on a porté le mélange des matières réagissantes.

Le sel de potasse forme des prismes rhomboïdaux qui se conservent parfaitement à l'air et qui sont inaltérables à la température de 350 degrés.

Le sel de baryte se présente sous la forme de prismes hexagones, anhydres, qui fondent à 320 degrés en un liquide incolore sans se décomposer. Une température plus élevée le détruit en dégageant un liquide d'une odeur pénétrante.

Le sel de cuivre forme des prismes droits à base rhombe qui perdent environ 20 pour 100 d'eau de cristallisation à 140 degrés.

L'isethionate d'ammoniaque affecte la forme d'octaèdres très-bien définis qui conservent leur transparence dans le vide et n'éprouvent pas de perte à 120 degrés. Une température d'environ 230 degrés détermine la séparation de 2 équivalents d'eau ; le sel ammoniacal se transforme alors en amide iséthionique qui n'est autre chose que la *taurine*.

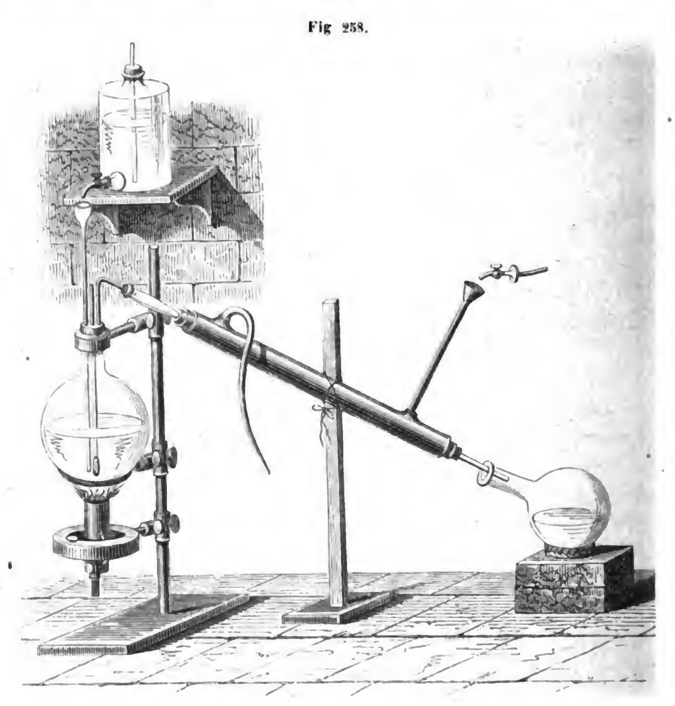
ÉTHER. Éq. = 925 ou 74.

§ 1113. L'action de l'acide sulfurique sur l'alcool ne se borne pas à la production de l'acide sulfovinique ; si l'on chauffe dans une petite cornue de verre le mélange d'alcool et d'acide, celui-ci ne tarde pas à bouillir, et l'on observe que ce point d'ébullition s'élève graduellement. Quand il a atteint 136 à 137 degrés, il reste stationnaire pendant un certain temps, il passe alors à la distillation de l'éther accompagné d'alcool et d'eau ; on lave avec ce liquide le produit de la distillation pour enlever l'alcool, puis on le rectifie sur du chlorure de calcium au bain-marie.

L'éther peut s'obtenir d'une manière continue en faisant usage d'un appareil qui se compose : 1° d'un grand ballon de verre (*fig.* 258) qu'on chauffe au moyen d'une lampe à alcool ou, ce qui vaut mieux encore, que l'on enterre dans un bain de sable jusqu'à la hauteur où le liquide doit s'élever dans le ballon ; 2° d'une allonge également en verre ; 3° d'un ballon dans lequel se rend l'ex-

trémité de l'allonge, celle-ci s'engageant dans un manchon qui fait

Fig 258.



l'office de réfrigérant. A la tubulure de la cornue se trouve adapté, par l'intermédiaire d'un bouchon, un tube dont l'une des extrémités effilée en pointe plonge dans le liquide, tandis que l'autre, munie d'un entonnoir, peut recevoir l'alcool d'un flacon disposé au-dessus de la cornue, et muni à sa partie inférieure d'un robinet qui permet de faire écouler l'alcool du flacon dans la cornue. L'appareil étant ainsi disposé, la cornue renfermant le mélange d'alcool et d'acide sulfurique dans les proportions de 70 parties d'alcool à 32 pour 100 parties d'acide sulfurique concentré, on chauffe le bain de sable de manière à porter le liquide à l'ébullition, on ouvre ensuite le robinet du flacon contenant l'alcool, et l'on fait arriver incessamment dans la cornue ce liquide sous forme de filet

très-mince, de manière à remplacer, pendant toute la durée de l'opération, la portion du produit qui passe à la distillation. Un thermomètre placé au milieu du liquide permet d'évaluer la température, qui doit être maintenue constamment entre 135 et 140 degrés pour que l'opération puisse marcher d'une manière normale.

L'éther qu'on recueille est mêlé d'eau, d'alcool, d'une petite quantité d'un liquide huileux qu'on désigne sous le nom d'*huile douce de vin*, et d'acide sulfureux. On le fait digérer pendant vingt-quatre heures avec une dissolution de potasse caustique, en ayant soin d'agiter de temps en temps la liqueur, afin d'en bien mêler toutes les parties. L'éther vient surnager la liqueur alcaline, on le soutire avec une pipette, on le lave à l'eau pure, on le fait digérer sur du chlorure de calcium, puis on le rectifie une ou deux fois sur de la chaux vive. On obtient ainsi de l'éther parfaitement pur.

§ 1114. On attribue la découverte de l'éther à Valerius Cordus, qui paraît l'avoir décrit vers 1540. Beaucoup de chimistes se sont occupés de l'étude de ce corps depuis le commencement de ce siècle, et c'est aux travaux d'Hennel, de Boullay, de Gay-Lussac, de Dumas, de Liebig et de Williamson qu'on doit des notions précises sur son mode de formation et sa composition chimique.

L'éther pur est un liquide très-mobile, d'une odeur forte et pénétrante; sa saveur, d'abord brûlante, laisse dans la bouche un sentiment de fraîcheur : il bout à 35 degrés. Sa densité est de 0,73 à 12 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 2,565. C'est un corps très-combustible; répandu à l'état de vapeur dans un flacon contenant de l'oxygène, il forme des mélanges qui détonent violemment par l'approche d'un corps en ignition. Il suit de là qu'il faut apporter le plus grand soin dans le maniement de l'éther lorsqu'on opère dans une pièce où se trouvent des matières en combustion.

L'éther se mélange à l'alcool en toutes proportions; 9 parties d'eau dissolvent 1 partie d'éther.

Lorsqu'on le mélange avec son volume d'acide sulfurique concentré, le liquide s'échauffe notablement. Si l'on ajoute de l'eau, tout se dissout, et la liqueur ne contient que de l'acide sulfovinique.

Le chlore, en agissant sur l'éther, donne une série de produits dérivés par substitution, dont la composition peut être exprimée par les formules

$$C^4H^4ClO,$$
$$C^4H^3Cl^2O,$$
$$C^4H^2Cl^3O^2,$$
$$C^4H\,Cl^4O^2,$$
$$C^4Cl^5O.$$

Le dernier terme de cette substitution cristallise en beaux octaèdres. Suivant M. Malagutti, à qui l'on doit la découverte de ces produits, cette substance se scinde sous l'influence de la chaleur en aldéhyde perchlorée et sesquichlorure de carbone. C'est ce qu'exprime l'équation

$$2(C^4Cl^5O) = C^4Cl^4O^2 + C^4Cl^6.$$

L'éther est employé dans les laboratoires pour dissoudre les corps gras, les huiles, les résines, etc.

La théorie de l'éthérification est assez complexe. Si l'on mélange une quantité notable d'alcool avec un peu d'acide sulfurique, le mélange commence à bouillir à 80 degrés environ, et il ne distille que de l'alcool. Bientôt la température s'élève et atteint 115 à 120 degrés; alors il commence à distiller de l'éther, mais il passe encore beaucoup d'alcool. Quand enfin la température atteint 130 à 140 degrés, il ne passe que de l'éther et de l'eau, l'éther résultant de la décomposition de l'acide sulfovinique, tandis que l'eau provient de la décomposition de l'hydrate d'acide sulfurique formé.

§ **1115**. On avait pensé tout d'abord que la transformation de l'alcool en éther sous l'influence de l'acide sulfurique était due à l'affinité de ce dernier pour l'eau, celui-ci s'emparant de cette substance et mettant en liberté l'éther qui se dégage en vertu de sa grande volatilité. Lorsqu'on reconnut plus tard qu'une même quantité d'acide sulfurique pouvait servir pour ainsi dire indéfiniment à la transformation de l'alcool en éther, et que, de plus, le dégagement de ce produit était accompagné de celui d'une quantité de vapeur d'eau correspondante à celle qui serait nécessaire pour reproduire l'alcool mis en expérience, on fut conduit à penser que

l'éthérification était un simple phénomène de contact, le rôle de l'acide sulfurique se bornant à effectuer le dédoublement de l'alcool en éther et eau. Ce qui prouve d'ailleurs qu'on ne saurait considérer la formation de l'éther comme le résultat d'une déshydratation de l'alcool opérée par l'acide sulfurique, ce sont les curieuses expériences de M. Graham, qui démontrent que l'acide sulfurique étendu de plusieurs fois son volume d'eau peut encore opérer la conversion de l'alcool en éther lorsqu'on soumet le mélange à l'action d'une température suffisamment élevée. La question en était à ce point, lorsque M. Williamson, à l'aide d'expériences fort ingénieuses, démontra que la production continue de l'éther sous l'influence d'une quantité limitée d'acide sulfurique est le résultat de deux doubles décompositions successives : l'une, s'effectuant entre 1 molécule d'acide sulfurique et 1 molécule d'alcool, donne naissance à de l'acide sulfovinique et à de l'eau ; la seconde, s'établissant entre cet acide sulfovinique et une nouvelle molécule d'alcool, produit de l'éther et régénère l'acide sulfurique.

Ces deux phases de l'opération peuvent s'exprimer à l'aide des équations suivantes :

1re *Phase*. $$\underbrace{\left.\begin{matrix}S^2O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4}_{\text{Ac. sulfurique.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Alcool.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}S^2O^4\\C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^4}_{\text{Ac. sulfovinique.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Eau.}},$$

2e *Phase*.. $$\underbrace{\left.\begin{matrix}S^2O^4\\C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^4}_{\text{Ac. sulfovinique.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Alcool.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}S^2O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4}_{\text{Ac. sulfurique.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Éther.}}.$$

L'acide sulfurique ainsi régénéré reproduit par son contact avec une nouvelle molécule d'alcool de l'acide sulfovinique, qui, par une réaction toute semblable, engendre une seconde molécule d'éther, de telle sorte que de proche en proche l'alcool finit par se convertir totalement en éther.

Cette théorie de l'éthérification ne repose pas sur une hypothèse gratuite ; elle est le résultat de l'expérience. En effet, M. Williamson ayant préparé de l'acide sulfovinique et l'ayant fait réagir sur de l'alcool pur, a pu se convaincre de la transformation de ce

dernier en éther en se plaçant dans des circonstances analogues à celles de la production de cette substance. Dans cette manière de voir, il existerait entre l'alcool et l'éther une relation des plus simples, que nous retrouverons plus tard entre les acides hydratés et les mêmes acides considérés à l'état anhydre. Si nous supposons, en effet, que l'alcool dérive d'une double molécule d'eau dans laquelle 1 équivalent d'hydrogène serait remplacé par 1 molécule du carbure d'hydrogène, C^4H^5, l'éther deviendra le résultat de la substitution d'un nouvel équivalent de ce carbure d'hydrogène à la seconde molécule d'hydrogène de l'eau, de telle sorte qu'on devra représenter la composition de l'alcool et de l'éther au moyen des formules suivantes :

$$\text{Eau} \ldots\ldots\ldots\ldots \left\{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = 4 \text{ vol. vap.},$$

$$\text{Alcool} \ldots\ldots\ldots\ldots \left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = 4 \text{ vol. vap.},$$

$$\text{Éther} \ldots\ldots\ldots\ldots \left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

Ce qui donne gain de cause à cette dernière manière de voir, c'est la formation remarquable de l'éther dans l'action réciproque de l'iodure d'éthyle et de l'alcool potassé. En effet, on a

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ K \end{matrix}\right\} O^2 + C^4H^5I = IK + \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} O^2.$$

On pourrait objecter que dans cette circonstance il s'est produit 2 molécules d'éther,

$$C^4H^5O.$$

Mais il est facile de lever cette objection et de prouver d'une manière incontestable que la formule de l'éther doit bien être représentée telle que nous l'avons écrite plus haut.

En effet, si l'on remplace l'iodure d'éthyle par les iodures des différents radicaux alcooliques, tels que le méthyle, le butyle, l'amyle, etc., on obtient une série de composés parfaitement définis, véritables éthers mixtes analogues par leurs propriétés à l'éther ordinaire, et dont la génération s'explique d'une manière

toute semblable. On aurait, dans ces diverses circonstances,

$$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\K\end{matrix}\right\}O^2+C^2H^3I=IK+\underbrace{\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^2H^3\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Éther méthyléthylique.}},$$

$$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\K\end{matrix}\right\}O^2+C^8H^9I=IK+\underbrace{\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^8H^9\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Éther butyléthylique.}},$$

$$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\K\end{matrix}\right\}O^2+C^{10}H^{11}I=IK+\underbrace{\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^{10}H^{11}\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Éther amyléthylique.}}.$$

On pourrait également obtenir ces éthers mixtes, ainsi que l'a constaté M. Williamson, en faisant réagir sur l'alcool de l'acide sulfométhylique, de l'acide sulfobutylique ou de l'acide sulfoamylique.

ÉTHERS SIMPLES ET COMPOSÉS.

§ 1116. Nous avons vu précédemment que l'alcool, par son contact avec les différents acides, engendrait des produits importants et nombreux qu'on désigne sous le nom d'*éthers simples* ou *composés*.

L'acide que l'on fait intervenir est-il très-avide d'eau, tel que l'acide phosphorique ou l'acide sulfurique, maintient-on en outre la température entre 130 et 140 degrés, l'alcool se dédouble en éther et en eau ; certains chlorures anhydres produisent des effets analogues : tels sont ceux de zinc et d'étain. Fait-on agir un hydracide sur l'alcool, il y a formation d'eau et production d'un éther simple dérivant de l'éther ordinaire par la substitution de 1 équivalent de chlore, brome ou iode, etc., à la place de l'équivalent d'oxygène. Les acides qui déterminent la production de l'éther sont-ils mis en contact avec l'alcool à la température ordinaire, le mélange s'échauffe fortement et donne naissance à des composés doués de propriétés acides auxquels on donne le nom d'*acides viniques,* et dont l'acide sulfovinique peut être considéré comme le type. Ces

mêmes acides, sous l'influence d'une température convenable, engendrent des produits qui n'agissent en aucune façon sur la teinture de tournesol et qu'on désigne sous le nom d'*éthers neutres*.

Tous les acides sont susceptibles de former par leur réaction sur l'alcool des composés de cette nature. Si l'acide est monobasique, il ne forme qu'un seul éther qui est neutre; l'acide est-il bibasique, il en produit deux, l'un neutre et l'autre acide; l'acide est-il tribasique, comme les acides phosphorique et citrique, il en résulte trois éthers distincts, dont l'un est neutre et les deux autres acides.

Nous allons passer successivement en revue d'une manière sommaire les éthers simples et composés les plus importants, et nous verrons quelles sont les déductions qu'on peut tirer de l'histoire complète des alcools et de leurs dérivés, dont l'étude approfondie a jeté une si vive lumière sur la constitution d'un grand nombre de composés qui viennent s'y rattacher de la façon la plus heureuse et déterminé les progrès si rapides de la chimie organique.

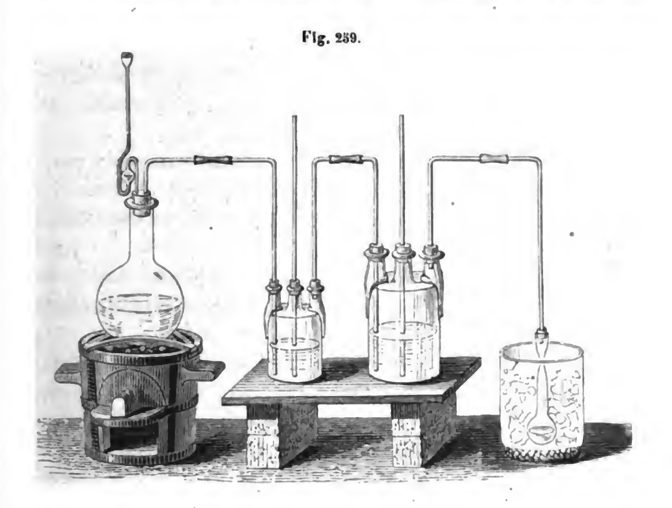
CHLORURE D'ÉTHYLE (ÉTHER CHLORHYDRIQUE).

Éq. = 806,2 ou 64,5.

§ 1117. Ce composé, que connaissaient les anciens chimistes, se produit par l'action réciproque de l'acide chlorhydrique et de l'alcool. Il se forme pareillement lorsqu'on fait agir certains chlorures métalliques anhydres sur cette substance, il accompagne alors l'éther. Le meilleur procédé qu'on puisse employer pour sa préparation, consiste à saturer par du gaz chlorhydrique de l'alcool absolu refroidi par un mélange de glace et de sel, puis à distiller le mélange au bain-marie (*fig.* 259). On dirige les produits de la distillation dans un premier flacon renfermant de l'eau pure, puis dans un second contenant de l'eau alcalisée dont la température est maintenue entre 25 et 30 degrés; l'éther chlorhydrique se débarrasse par ce lavage de l'acide libre qu'il entraîne toujours au sortir du flacon laveur. Ce produit, qui est gazeux à la température précédente, se rend dans un flacon refroidi par un mélange de glace et de sel dans lequel il se condense; on achève de le purifier en le rectifiant sur de la chaux ou sur de la magnésie.

§ 1118. Ainsi préparé, l'éther chlorhydrique est un liquide inco-

Fig. 259.



lore, d'une odeur aromatique pénétrante et légèrement alliacée. Suivant M. Thenard, sa densité sous forme liquide est de 0,874 à + 5 degrés, la densité de sa vapeur est égale à 2,219; il bout à + 12 degrés sous la pression de l'atmosphère et brûle avec une flamme lumineuse bordée de vert. Une dissolution aqueuse de potasse ou de soude ne l'altère pas sensiblement; une dissolution alcoolique de ces bases l'altère rapidement au contraire, surtout si l'on fait intervenir la chaleur. Lorsqu'il est bien pur, il n'agit pas sur une dissolution aqueuse d'azotate d'argent; il en est de même d'une dissolution alcoolique, bien que, dans ce cas, les deux produits, étant solubles dans le milieu qui les renferme, soient mélangés de la manière la plus intime. Si l'on introduit dans une éprouvette une dissolution d'azotate d'argent, puis quelques grammes d'éther chlorhydrique, et qu'on agite vivement le mélange, il ne se produit rien; approche-t-on de l'ouverture de l'éprouvette un corps en ignition, l'éther s'enflamme aussitôt, et si, après avoir couvert l'orifice de la cloche par un obturateur, on agite fortement le mélange, il se forme immédiatement un abondant précipité de chlorure d'argent. Le chlore existe donc à l'état latent

dans ce produit à la manière du charbon dans les matières organiques, et il n'a pas moins fallu que la destruction du composé pour le mettre en évidence.

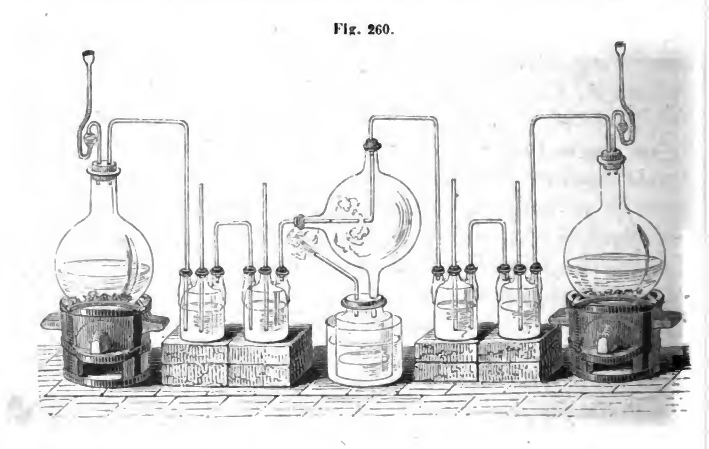
Lorsqu'on fait passer la vapeur d'éther chlorhydrique à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, il se décompose en un mélange d'acide chlorhydrique et de gaz oléfiant.

Cette substance est absorbée par plusieurs chlorures anhydres et notamment par les perchlorures d'antimoine et d'étain, avec lesquels elle forme des liquides fumants à l'air et décomposables par l'eau.

L'éther chlorhydrique dissout le soufre, le phosphore, les huiles grasses et volatiles, les résines et plusieurs autres substances d'origine organique.

Le chlore agit vivement sur l'éther chlorhydrique, surtout à la lumière solaire; dans ce cas, l'action est quelquefois tellement énergique, que la matière s'enflamme et qu'on obtient un dépôt de charbon. Si, au contraire, on opère à la lumière diffuse (*fig.* 260),

Fig. 260.



l'action se produit avec lenteur, et l'on peut au bout d'un certain temps faire intervenir la lumière solaire sans aucun inconvénient; il se forme dans cette réaction cinq produits successifs résultant de la substitution de 1, de 2, de 3, de 4 et de 5 molécules de chlore à un nombre égal de molécules d'hydrogène. Leur compo-

sition est exprimée par les formules

C^4H^5Cl..........	4 volumes de vapeur.
$C^4H^4Cl^2$.........	»
$C^4H^3Cl^3$.........	»
$C^4H^2Cl^4$.........	»
$C^4H\,Cl^5$.........	»
$C^4\quad Cl^6$.........	»

qui présentent ceci de remarquable, qu'ils possèdent le même groupement mécanique que l'éther chlorhydrique d'où ils dérivent. Nous n'entrerons ici dans aucun détail relativement aux propriétés de ces différentes substances; nous ferons seulement remarquer que le premier produit de la substitution exercée dans la molécule de l'éther chlorhydrique est isomérique avec la liqueur des Hollandais; qu'il en est de même à l'égard du second produit et de la liqueur des Hollandais monochlorée, et qu'enfin cette isomérie se poursuit jusque dans le dernier terme qui est un chlorure de carbone. Ce produit final est seul identique dans les deux séries; quant aux autres, il n'y a qu'isomérie, résultat qu'on peut mettre en évidence au moyen d'une dissolution alcoolique de potasse qui agit vivement sur la liqueur des Hollandais et ses dérivés, et n'exerce aucune action sur les produits dérivés de l'éther chlorhydrique par substitution.

BROMURE D'ÉTHYLE (ÉTHER BROMHYDRIQUE).

Éq. = 1362,5 ou 109.

§ 1119. Ce composé s'obtient à la manière de l'éther chlorhydrique en saturant l'alcool de gaz bromhydrique et distillant au bain-marie. Il est préférable d'introduire dans une cornue 20 parties d'alcool du commerce et 1 partie de phosphore, et de verser graduellement par la tubulure de la cornue 8 parties de brome. Il se produit ainsi du bromure de phosphore qui, par sa réaction ultérieure sur l'eau de l'alcool, donne naissance à de l'acide phosphoreux et à de l'acide bromhydrique. Ce dernier, réagissant sur l'alcool à mesure de sa production, donne naissance à de l'éther bromhydrique qu'on peut condenser dans un récipient refroidi. Pour le débarrasser de l'alcool qu'il entraîne toujours en propor-

tion plus ou moins notable, on le lave avec de l'eau qu'on alcalise légèrement; on le fait digérer ensuite sur du chlorure de calcium; enfin on le distille.

L'éther bromhydrique parfaitement pur est un liquide incolore, son odeur et sa saveur ont quelque chose de pénétrant et d'éthéré; sa densité est de 1,43. La densité de sa vapeur est égale à 3,754. Il bout à +40°,7.

Lorsqu'on fait passer sa vapeur à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, il se décompose, à la manière de l'éther chlorhydrique, en acide bromhydrique et en gaz oléfiant.

Il brûle difficilement avec une flamme verte, en dégageant beaucoup d'acide bromhydrique. Sa composition est exprimée par la formule

$$C^4H^5Br = 4 \text{ vol. vap.}$$

IODURE D'ÉTHYLE (ÉTHER IODHYDRIQUE).

Éq. = 1950 ou 156.

§ **1120**. Ce composé s'obtient par un procédé tout semblable à celui que nous venons de décrire pour la préparation de l'éther bromhydrique, en substituant l'iode au brome.

A cet effet, on introduit dans une cornue de verre bitubulée 250 grammes d'alcool absolu et 50 grammes d'iode; on descend alors dans la liqueur un fragment de phosphore attaché à l'extrémité d'un fil de platine. Dès que la liqueur est décolorée, on en retire le phosphore, on y ajoute une nouvelle dose d'iode, puis on y plonge de nouveau le phosphore comme précédemment, et l'on répète ce traitement un certain nombre de fois. Pour saturer la proportion d'alcool précitée, il faut employer 170 grammes d'iode et 50 grammes de phosphore. Quand l'opération est terminée, on procède à la distillation et l'on recueille le produit dans un récipient refroidi; on le lave avec de l'eau, on le fait digérer sur du chlorure de calcium, on l'agite avec du mercure, puis on le distille.

§ **1121**. Ainsi purifié, l'éther iodhydrique est un liquide incolore, neutre aux réactifs colorés, d'une odeur éthérée et pénétrante; sa densité est de 1,975 à 0 degrés; la densité de sa vapeur est égale à 5,47; il brûle difficilement en répandant des vapeurs abondantes

d'iode; il se colore rapidement à l'air, surtout sous l'influence de la lumière solaire.

Chauffé avec de l'eau à 150 degrés dans un tube scellé à la lampe, il se transforme en éther et en acide iodhydrique; c'est ce qu'exprime l'équation.

$$2(C^4H^5I)+2HO=C^8H^{10}O^2+2IH.$$

Sa vapeur, comme celle des éthers précédents, se décompose au rouge sombre; ici les produits sont différents : on obtient du gaz oléfiant, de l'éthylène iodé et de l'hydrogène libre.

Le chlore l'attaque très-facilement; il se dépose de l'iode, et l'on obtient de l'éther chlorhydrique. La potasse en dissolution aqueuse n'agit pas sur lui d'une manière immédiate; en dissolution alcoolique, elle l'attaque au contraire très-rapidement.

L'oxyde d'argent agit promptement sur l'éther iodhydrique à la température de l'ébullition; fait-on intervenir l'eau, ce produit se convertit alors en alcool et en iodure d'argent.

L'ammoniaque, surtout en dissolution alcoolique, l'attaque à l'aide de la chaleur en produisant des bases qui n'en diffèrent que par la substitution de l'éthyle à l'hydrogène; nous reviendrons plus tard avec détails sur le mode de formation et les propriétés de ces curieux produits.

L'action des métaux, et notamment celle du zinc sur l'éther iodhydrique, est des plus remarquables. En effet, lorsqu'on chauffe à 150 degrés au bain d'huile dans un tube scellé à la lampe un mélange d'éther iodhydrique bien sec et de zinc en poudre, il se produit des cristaux d'iodure de zinc, il se forme un gaz, et l'on obtient en outre un liquide très-mobile qui renferme tout à la fois du charbon, de l'hydrogène et du zinc. Le gaz qui se dégage dès qu'on brise la pointe effilée du tube est un mélange d'éthyle et de gaz oléfiant. La formation de ces différents produits peut s'expliquer au moyen des équations suivantes :

$$C^4H^5I+2Zn=C^4H^5Zn+ZnI,$$
$$2C^4H^5I+2Zn=2ZnI+C^8H^{10},$$
$$2C^4H^5I+2Zn=2ZnI+C^4H^6+C^4H^4.$$

Le liquide qu'on désigne sous le nom de *zinc-éthyle* ne diffère de l'éther iodhydrique qu'en ce qu'une molécule de zinc y rem-

place la molécule d'iode. C'est un composé fort remarquable sur lequel je reviendrai dans un prochain chapitre.

Lorsqu'on ajoute au mélange précédent une petite quantité d'eau, on n'obtient que de l'hydrure d'éthyle et de l'oxyiodure de zinc. La réaction s'exprime au moyen de l'équation

$$2\,C^4H^5I + 2\,HO + 4\,Zn = 2\,(C^4H^6) + 2\,(ZnI,.ZnO).$$

Remplace-t-on l'eau par de l'alcool absolu, on obtient de l'hydrure d'éthyle, de l'éther et de l'oxyiodure de zinc

$$2\,C^4H^5I + 2\,C^4H^6O^2 + 4\,Zn = 2\,C^4H^6 + C^8H^{10}O^2 + 2\,(ZnI,\ ZnO).$$

L'étain, à une température de 160 à 180 degrés, attaque rapidement l'éther iodhydrique ; on obtient un liquide jaunâtre qui se concrète par le refroidissement en une masse formée de longues aiguilles blanches. Ce produit renferme tout à la fois du charbon, de l'hydrogène, de l'étain et de l'iode. Lorsqu'on brise la pointe effilée du tube, il ne se dégage pas trace de gaz. La réaction fort simple s'exprime au moyen de l'équation

$$C^4H^5I + Sn = C^4H^5Sn,\ I.$$

C'est l'iodure d'un composé ternaire fonctionnant à la manière d'un radical, auquel on donne le nom de *stannéthyle*.

Le plomb, l'arsenic, le phosphore et l'antimoine attaquent vivement l'éther iodhydrique sous l'influence d'une température de 160 à 180 degrés, en donnant naissance à des produits sur l'étude desquels nous reviendrons plus tard.

L'éther iodhydrique précipite immédiatement une dissolution alcoolique d'azotate d'argent. Cet éther jouit, ainsi que l'a reconnu M. Wurtz, de la propriété de décomposer tous les sels d'argent à l'état sec, ce qui fournit un moyen d'éthérification précieux qui pourra s'appliquer d'une manière heureuse à la préparation d'un certain nombre d'éthers difficiles à obtenir par les méthodes ordinaires.

La composition de l'éther iodhydrique est représentée par la formule

$$C^4H^5I = 4\ \text{vol. vap.}$$

CYANURE D'ÉTHYLE (ÉTHER CYANHYDRIQUE).

Éq. = 687,5 ou 55.

§ 1122. En distillant dans une cornue de verre un mélange de cyanure de potassium et de sulfovinate de potasse bien sec, on obtient un liquide qui, purifié par une digestion sur du chlorure de calcium et par une distillation sur de l'oxyde rouge de mercure, est incolore, très-mobile, et possède une odeur alliacée et éthérée tout à la fois. Sa densité est de 0,871. Il bout à 82 degrés. Une dissolution concentrée de potasse l'attaque rapidement à la température de l'ébullition, il se dégage de l'ammoniaque, et l'on obtient du propionate de potasse, ainsi que le démontre l'équation suivante :

$$\underbrace{C^4H^5, C^2Az}_{\text{Éther cyanhydrique.}} + KO + 3HO = AzH^3 + \underbrace{C^6H^5O^3, KO.}_{\text{Propionate de potasse.}}$$

La composition de l'éther cyanhydrique est exprimée par la formule

$$C^4H^5, C^2Az = 4 \text{ vol. vap.}$$

Lorsqu'on fait tomber de l'éther cyanhydrique sur du potassium, ce produit se décompose avec violence, laisse dégager des gaz au nombre desquels se trouve le méthyle, et donne une petite quantité d'une combinaison isomérique douée de propriétés basiques à laquelle on donne le nom de *cyanéthine*. L'équivalent de ce produit, représenté par la formule

$$C^{18}A^{15}Az^3,$$

démontre qu'il ne diffère de l'éther cyanhydrique qu'en ce que 3 molécules se sont condensées en une seule, résultat que présentent très-fréquemment les combinaisons cyaniques.

SULFURE D'ÉTHYLE (ÉTHER SULFHYDRIQUE).

Éq. = 1125 ou 90.

§ 1123. Ce composé se prépare très-facilement en faisant arriver jusqu'à saturation complète de l'éther chlorhydrique dans une dissolution alcoolique de monosulfure de potassium, laissant digérer

les matières pendant vingt-quatre heures et distillant ensuite. L'insolubilité du chlorure de potassium dans l'alcool détermine une double décomposition sous l'influence de laquelle le chlore et le soufre se remplacent, de telle sorte qu'on obtient tout à la fois du chlorure de potassium et de l'éther sulfhydrique, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$C^4H^5Cl + KS = KCl + C^4H^5S.$$

On peut également obtenir ce produit en soumettant à la distillation un mélange de sulfure de potassium et de sulfovinate de baryte desséché.

C'est un liquide incolore et très-mobile. Son odeur alliacée très-pénétrante est des plus désagréables. Sa densité est de 0,825 à 20 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 3,1 ; il bout à 90 degrés. Le chlore l'attaque vivement et donne naissance à des produits de substitution comparables à ceux que fournit son analogue l'éther ordinaire C^4H^5O lorsqu'on le met en présence de cet agent.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^8H^{10}S^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

SULFHYDRATE DE SULFURE D'ÉTHYLE, OU MERCAPTAN ÉTHYLIQUE. Éq. = 775 ou 62.

§ **1124.** Si dans l'expérience précédente on remplace le monosulfure de potassium par le sulfhydrate de sulfure, au lieu de produire de l'éther sulfhydrique comme précédemment, on obtient une combinaison définie de cet éther avec l'acide sulfhydrique à laquelle on donne le nom de *mercaptan,* dérivé des deux mots latins *mercurium captans,* en raison de la manière énergique avec laquelle il agit sur l'oxyde rouge de mercure.

A l'état de pureté, c'est un liquide incolore, très-limpide, d'une odeur très-fétide qui rappelle celle des oignons. Sa densité, sous forme liquide, est de 0,835. A 20 degrés, la densité de sa vapeur est égale à 2,11 ; il bout à 63 degrés. Une basse température le solidifie. Fort peu soluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool et l'éther. Il dissout le soufre, le phosphore, l'iode et bon nombre de substances organiques. Le potassium et le sodium agissent vivement sur lui, surtout à l'aide de la chaleur,

et dégagent 1 équivalent d'hydrogène auquel ils se substituent. La réaction, analogue à celle que ces métaux produisent avec l'alcool absolu, peut s'exprimer au moyen de l'équation

$$C^4H^6S^2 + K = H + C^4H^5KS^2.$$

L'acide azotique, de concentration moyenne, l'attaque énergiquement, des vapeurs rutilantes se dégagent en abondance, et l'on obtient une liqueur rouge pesante, douée d'une odeur fétide; en continuant l'action, cette huile disparaît à son tour, et l'on obtient une liqueur fortement acide qui retient en dissolution un acide particulier désigné sous le nom d'*acide éthylsulfureux*.

Les oxydes métalliques des dernières sections réagissent vivement sur le mercaptan; une portion de l'hydrogène s'empare de l'oxygène de l'oxyde pour former de l'eau, tandis que le métal, mis en liberté, prend la place de l'hydrogène dégagé pour donner naissance à des composés qu'on désigne sous le nom de *mercaptides*.

Ces composés cristallisent généralement fort bien, et notamment le mercaptide de mercure, qui se présente sous la forme de belles écailles blanches d'apparence nacrée.

La composition du mercaptan est exprimée par la formule

$$C^4H^6S^2 = C^4H^5S,\ HS = 4 \text{ vol. vap.},$$

celle des mercaptides par la formule

$$C^4H^5MS^2 = C^4H^5S,\ MS.$$

Si l'on compare la formule du mercaptan et des mercaptides à celle de l'alcool et des éthylates, on voit que ces corps n'en diffèrent qu'en ce que l'oxygène s'y trouve remplacé par une quantité de soufre équivalente. Le mercaptan ne serait donc autre chose que de l'alcool sulfuré, et les mercaptides des éthylates sulfurés.

BISULFURE D'ÉTHYLE. Éq. = 762,5 ou 61.

§ 1125. Si l'on distille un mélange de bisulfure de potassium et de sulfovinate de potasse, on obtient une huile jaunâtre douée d'une odeur excessivement fétide, qu'on purifie par des lavages réitérés, par une digestion sur le chlorure de calcium et par une rectification ménagée.

On obtient de la sorte un liquide incolore, d'une odeur alliacée fort désagréable et très-persistante. Insoluble dans l'eau, ce produit se dissout en abondance dans l'alcool et l'éther.

Sa densité, à l'état liquide, est sensiblement la même que celle de l'eau; la densité de sa vapeur est égale à 4,27. Il bout à 151 degrés. L'acide azotique de concentration moyenne exerce sur lui la même action que sur le mercaptan. La composition du bisulfure d'éthyle est exprimée par la formule

$$C^4H^5S^2 = 2 \text{ vol.}$$

SÉLÉNIURE D'ÉTHYLE (ÉTHER SÉLÉNHYDRIQUE).

Éq. = 1718,8 ou 137,5.

§ 1126. Lorsqu'on soumet à la distillation un mélange de séléniure de potassium et de sulfovinate de potasse, il passe avec la vapeur aqueuse une huile limpide jaune clair, d'une odeur excessivement désagréable, qu'on purifie par des lavages à l'eau, une digestion sur du chlorure de calcium et la rectification.

A l'état de pureté, le séléniure d'éthyle se comporte à la manière d'un véritable radical auquel on donne le nom de *sélénéthyle;* ce radical s'unit, en effet, directement au chlore, au brome et à l'iode, avec lesquels il forme des huiles pesantes, qui se comportent exactement à la manière des chlorures, bromures et iodures métalliques.

En traitant à chaud le séléniure d'éthyle par de l'acide azotique de concentration moyenne, il disparaît avec dégagement de bioxyde d'azote. L'évaporation du liquide fournit une matière cristallisée résultant de la combinaison de 1 molécule d'acide azotique et de 1 molécule d'oxyde de sélénéthyle. La composition du sélénéthyle est exprimée par la formule

$$C^8H^{10}Se^2 = 4 \text{ vol.}$$

Les composés précédents sont représentés par les formules

$$C^8H^{10}Se^2O^2,$$
$$C^8H^{10}Se^2\ Cl^2,$$
$$C^8H^{10}Se^2\ Br^2,$$
$$C^8H^{10}Se^2\ I^2,$$
$$C^8H^{10}Se^2,\ O^2,\ 2AzO^5,\ HO.$$

Dans l'action réciproque du séléniure d'éthyle et de l'acide azotique, il se forme en outre un acide cristallisable plus riche en oxygène que l'oxyde de sélénéthyle qui présente avec l'acide éthyl sulfureux une grande analogie.

TELLURURE D'ÉTHYLE (ÉTHER TELLURHYDRIQUE).

Éq. = 2337,5 ou 187.

§ 1127. Ce composé s'obtient en soumettant à la distillation un mélange de tellurure de potassium et de sulfovinate de potasse. On voit bientôt apparaître des vapeurs jaunes qui se condensent dans le récipient sous la forme d'une huile pesante qu'on purifie par une méthode analogue à celle que nous avons décrite pour le séléniure d'éthyle.

Le tellurure d'éthyle se comporte à la manière de ce dernier comme un véritable radical, auquel on donne le nom de *tellur-éthyle;* c'est une huile jaune-rougeâtre, plus pesante que l'eau, douée d'une odeur nauséabonde très-forte et très-persistante. Il bout vers 100 degrés, s'enflamme par l'approche d'un corps en ignition, et brûle avec une flamme blanche en répandant d'abondantes vapeurs d'acide tellureux. Il s'altère promptement à l'air.

Une dissolution alcoolique de telluréthyle abandonnée au contact de l'air en absorbe rapidement l'oxygène et se convertit en oxyde de telluréthyle. C'est une masse poisseuse, difficilement cristallisable, qui se décompose par la concentration en laissant dégager du telluréthyle. Les corps avides d'oxygène, tels que l'acide sulfureux, réduisent facilement l'oxyde de telluréthyle et mettent le radical en liberté.

Nous nous contenterons d'indiquer ici les formules des principaux composés formés par le telluréthyle. On a

Telluréthyle (radical)......	$C^8H^{10}Te^2$,
Oxyde de telluréthyle......	$C^8H^{10}Te^2, O^2$
Sulfure de telluréthyle.....	$C^8H^{10}Te^2, S^2$,
Fluorure de telluréthyle....	$C^8H^{10}Te^2, Fl^2$,
Chlorure de telluréthyle....	$C^8H^{10}Te^2, Cl^2$,
Oxychlorure de telluréthyle.	$C^8H^{10}Te^2, Cl^2, C^8H^{10}Te^2, O^2$,
Bromure de telluréthyle....	$C^8H^{10}Te^2, Br^3$,
Oxybromure de telluréthyle.	$C^8H^{10}Te^2, Br^2, C^8H^{10}Te^2, O^2$,

Iodure de telluréthyle......	$C^8H^{10}Te^2, I^2$,
Oxyiodure de telluréthyle...	$C^8H^{10}Te^2, I^2, C^8H^{10}Te^2, O^2$,
Sulfate de telluréthyle......	$C^8H^{10}Te^2, O^2, SO^3, HO$,
Oxalate de telluréthyle.....	$C^8H^{10}Te^2, O^2, C^2O^3, HO$.

Je reviendrai sur ces produits dans un chapitre que je consacrerai tout entier à l'histoire des *radicaux*.

ÉTHERS COMPOSÉS.

AZOTITE D'ÉTHYLE (ÉTHER AZOTEUX).

Éq. = 937,5 ou 75.

§ 1128. Ce composé, découvert par Kunckel en 1681, se forme par l'action de l'acide azoteux ou de l'acide azotique sur l'alcool.

Le meilleur procédé pour l'obtenir consiste à faire passer un courant de gaz nitreux dans de l'alcool du commerce, en condensant le produit dans un récipient convenablement refroidi. On agite l'éther impur avec son volume d'eau, puis, après l'avoir décanté, on le rectifie sur du chlorure de calcium.

A l'état de pureté, c'est un liquide jaune pâle, d'une odeur de pomme de reinette fort agréable et tout à fait caractéristique. Sa densité est de 0,947 à 15 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 2,627. Il bout à 17 degrés et produit un froid considérable par son évaporation, si bien que lorsqu'on le verse sur de l'eau et qu'on souffle légèrement dessus, il en détermine aussitôt la solidification. Il exige environ 50 parties d'eau pour se dissoudre. Il se dissout en toutes proportions dans l'esprit-de-bois, l'alcool et l'éther.

L'éther azoteux se décompose spontanément à la longue; cette décomposition est rapide en présence de l'eau; il se forme dans cette circonstance une grande quantité d'acide malique.

Lorsqu'on fait passer l'éther azoteux à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, il se décompose en produisant de l'eau, du carbonate et du cyanhydrate d'ammoniaque, une matière huileuse et des gaz, qui consistent en azote, bioxyde d'azote, oxyde de carbone et hydrogène carboné; il se dépose, en outre, une petite quantité de charbon.

Suivant M. Kuhlmann, ses vapeurs, chauffées à 400 degrés, en

présence de l'éponge de platine, donnent du bioxyde d'azote. A une température plus élevée, on obtient du gaz des marais, de l'oxyde de carbone, de l'acide cyanhydrique, de l'ammoniaque et du charbon.

Le sulfhydrate d'ammoniaque le décompose énergiquement ; il se produit de l'eau, de l'ammoniaque et de l'alcool ; du soufre se dépose. La réaction s'explique au moyen de l'équation

$$(AzO^3, C^4H^5O) + 6SH = C^4H^6O^2 + 2HO + AzH^3 + 6S.$$

La composition de l'éther azoteux est représentée par la formule

$$AzO^3, C^4H^5O = 4 \text{ vol. vap.}$$

AZOTATE D'ÉTHYLE (ÉTHER AZOTIQUE).

Éq. = 1137,5 ou 91.

§ 1129. Ce composé s'obtient en soumettant à l'action d'une douce chaleur un mélange de 1 volume d'acide azotique concentré et de 2 volumes d'alcool auxquels on ajoute une petite quantité d'azotate d'urée pour éviter la production des vapeurs nitreuses. On purifie le produit distillé en le lavant avec une dissolution légèrement alcaline, le faisant digérer sur du chlorure de calcium et le rectifiant ensuite.

L'azotate d'éthyle possède une odeur douce et suave ; sa saveur fortement sucrée laisse un arrière-goût d'amertume : sa densité est de 1,112 à 17 degrés. Il bout à 85 degrés ; sa vapeur brûle avec une flamme blanche. Lorsqu'on le chauffe à une température un peu supérieure à son point d'ébullition, il détone avec violence.

Une dissolution aqueuse de potasse, même concentrée, n'exerce aucune action sur l'azotate d'éthyle ; une dissolution alcoolique l'altère rapidement, il se sépare bientôt de cristaux de nitre.

Lorsqu'on le dissout dans de l'alcool ammoniacal et qu'on dirige dans la liqueur un courant d'acide sulfhydrique en chauffant légèrement, il se dépose du soufre, et l'on obtient de l'ammoniaque et du mercaptan, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$\underbrace{C^4H^5AzO^6}_{\text{Éther azotique.}} + 10SH = 8S + 6HO + AzH^3 + \underbrace{C^4H^6S^2}_{\text{Mercaptan.}}.$$

SULFITE D'ÉTHYLE (ÉTHER SULFUREUX).

Éq. = 1735 ou 138.

§ 1130. Ce composé se forme par la réaction du protochlorure de soufre sur l'alcool absolu : on n'a pu, jusqu'à présent, l'obtenir d'une manière directe en faisant réagir l'acide sulfureux sur l'alcool.

Cet éther est liquide, incolore, très-limpide; son odeur rappelle celle de la menthe : il bout à 160 degrés. Sa densité est de 1,106 à zéro degré. Il brûle avec une flamme bleuâtre, l'air humide le décompose. L'action du chlore sur l'éther sulfureux est très-vive; on obtient des cristaux de sesquichlorure de carbone, en même temps qu'il se forme un mélange d'acide chlorosulfurique et d'aldéhyde perchlorée. La composition de ce produit est représentée par la formule

$$S^2O^4,\ 2C^4H^5O = 4 \text{ vol. vap.}$$

SULFATE D'ÉTHYLE (ÉTHER SULFURIQUE).

Éq. = 1935 ou 154.

§ 1131. Ce composé s'obtient, suivant M. Wetherill, en faisant réagir l'acide sulfurique anhydre sur l'éther ordinaire.

C'est un liquide incolore, d'une consistance oléagineuse, d'une saveur âcre et brûlante, dont l'odeur est analogue à celle de la menthe, et dont la densité est de 1,120. Il se décompose entre 130 et 140 degrés, en donnant du gaz sulfureux, de l'alcool et du gaz oléfiant.

L'eau le décompose et donne une liqueur fortement acide, qui consiste en un mélange d'acide méthionique, d'acide iséthionique et d'acide sulfovinique.

La composition de l'éther sulfurique est exprimée par la formule

$$S^2O^6,\ 2C^4H^5O = 4 \text{ vol. vap.}$$

ACIDE ÉTHYLPHOSPHOREUX.

§ 1132. Ce composé se produit par la réaction du protochlorure de phosphore sur l'alcool.

Sa dissolution aqueuse se décompose promptement en acide phosphoreux et alcool.

Les *éthylphosphites* ont plus de stabilité, mais ils n'affectent

pas en général de formes bien définies; il n'y a que celui de plomb qui cristallise avec facilité.

On les obtient soit par double décomposition, soit en saturant l'acide par les carbonates correspondants.

L'*éthylphosphite de baryte* s'obtient en saturant par le carbonate de baryte la liqueur obtenue par la réaction de l'alcool et du protochlorure de phosphore et débarrassée de l'acide chlorhydrique par l'évaporation. Il ne cristallise pas et se présente sous la forme d'une masse blanche friable et déliquescente. L'eau et l'alcool le dissolvent en abondance; l'éther le précipite de sa dissolution alcoolique.

La distillation le décompose; il se dégage d'abord des produits hydrocarburés inflammables, puis on voit apparaître du phosphure d'hydrogène gazeux, on obtient enfin un résidu rouge composé de baryte et d'une matière phosphorée.

L'*éthylphosphite de plomb* s'obtient en saturant l'acide éthylphosphoreux par du carbonate de plomb. Il se présente sous la forme de paillettes brillantes, grasses au toucher, solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther. La dissolution aqueuse de ce sel se décompose à la longue en déposant du phosphite.

Les autres éthylphosphites sont trop mal définis pour que nous en donnions une description.

PHOSPHATES D'ÉTHYLE.

§ 1133. Lorsqu'on chauffe de l'alcool avec de l'acide phosphorique sirupeux, il se produit un acide vinique susceptible de former avec les bases des composés cristallisables. On le désigne sous le nom d'*acide phosphovinique*.

Ce même produit s'obtient en agitant de l'acide phosphorique sirupeux avec de l'éther rectifié.

C'est un liquide incolore, épais, d'une saveur très-acide, soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'eau.

Ce produit est très-stable; on peut chauffer en effet sa solution jusqu'à l'ébullition sans qu'elle se décompose.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^4H^7PhO^8 = PhO^5 \left\{ \begin{array}{l} C^4H^5O, \\ HO, \\ HO. \end{array} \right.$$

Si l'on remplace l'acide phosphorique sirupeux par l'acide phosphorique anhydre, on obtient l'acide diéthylphosphorique dont la composition est représentée par la formule

$$C^8H^{11}PhO^8 = PhO^5 \left\{ \begin{array}{l} C^4H^5O, \\ C^4H^5O, \\ HO. \end{array} \right.$$

En chauffant à 190 degrés le diéthylphosphate de potasse, il distille une huile incolore, d'une saveur nauséabonde, neutre aux réactifs colorés, bouillant vers 110 degrés. C'est l'éther phosphorique neutre, ou le phosphate triéthylique.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{12}H^{15}PhO^8 = PhO^5 \left\{ \begin{array}{l} C^4H^5O, \\ C^4H^5O, \\ C^4H^5O. \end{array} \right.$$

BORATES D'ÉTHYLE (ÉTHERS BORIQUES).

§ 1134. Il existe plusieurs combinaisons d'acide borique et d'éther. L'une correspond à l'acide borique cristallisé

$$BoO^3, 3HO.$$

La seconde est un biborate correspondant à l'hydrate

$$2BoO^3, HO.$$

La première s'obtient en faisant passer un courant de chlorure de bore à travers de l'alcool anhydre; le gaz est vivement absorbé, la liqueur s'échauffe considérablement et se sépare bientôt en deux couches. La supérieure est de l'éther borique impur, l'autre est une dissolution d'acide chlorhydrique dans l'alcool. Par une rectification conduite avec soin, on obtient l'éther borique à l'éther de pureté.

C'est un liquide incolore et très-mobile, d'une odeur agréable. Sa saveur est chaude et amère. Sa densité est de 0,885. La densité de sa vapeur est de 5,14. Il bout à 119 degrés.

L'eau le dissout facilement et le décompose bientôt en alcool et acide borique. L'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions.

La composition de cet éther est représentée par la formule

$$BoO^3, 3C^4H^5O.$$

Lorsqu'on mêle des poids égaux d'alcool anhydre et d'acide borique fondu réduit en poudre fine, il se dégage beaucoup de chaleur. Si, après avoir chassé l'excès d'alcool par une distillation ménagée, on traite le résidu par l'éther anhydre et qu'on chauffe la dissolution éthérée décantée, progressivement jusqu'à 200 degrés, on obtient finalement un résidu visqueux qui se solidifie par le refroidissement. Ce produit, qui possède une légère odeur éthérée et une saveur mordicante, se décompose lorsqu'on le distille en donnant des vapeurs aqueuses et alcooliques, du gaz oléfiant pur et de l'acide borique fondu sans dépôt de charbon. Cet éther peut donc servir avec avantage à la préparation du gaz oléfiant dans un état de pureté parfaite.

Sa composition est représentée par la formule

$$2BoO^3, C^4H^5O$$

et correspond, comme on le voit, à celle du borax anhydre

$$2BoO^3, NaO.$$

SILICATES D'ÉTHYLE (ÉTHERS SILICIQUES).

§ 1135. L'acide silicique donne naissance à différents éthers qui s'obtiennent par l'action réciproque du chlorure de silicium et de l'alcool absolu.

Quand on verse peu à peu de l'alcool absolu dans du chlorure de silicium, une action très-vive se manifeste, accompagnée d'un dégagement abondant de gaz chlorhydrique et d'un abaissement de température.

Lorsque le poids de l'alcool ajouté est sensiblement égal à celui du chlorure de silicium, la température s'élève. Si l'on introduit alors ce mélange dans une cornue de verre au col de laquelle on adapte un thermomètre et qu'on chauffe légèrement, il se dégage d'abord du gaz chlorhydrique en abondance, et l'on observe que la presque totalité du liquide distille entre 160 et 180 degrés. Une

nouvelle rectification fournit un produit parfaitement pur, bouillant à 166 degrés.

Ce produit est un liquide incolore, limpide, d'une odeur éthérée agréable, d'une saveur forte et poivrée. Sa densité est de 0,933 à plus de 20 degrés. L'eau le décompose en alcool et acide silicique.

Exposé au contact de l'air humide, l'éther silicique finit par se transformer en une masse solide transparente, molle d'abord, mais qui durcit assez, au bout d'un certain temps, pour rayer le verre. C'est un hydrate d'acide silicique.

La composition de l'éther silicique obtenue par la méthode précédente est exprimée par la formule

$$SiO^3, 3C^4H^5O.$$

Lorsqu'on remplace l'alcool absolu par l'alcool du commerce dans la préparation précédente, on obtient un liquide incolore d'une densité de 1,079, d'une odeur et d'une saveur faibles. Ce produit, qui bout à 350 degrés, se décompose très-lentement au contact de l'eau; c'est encore un éther silicique, qui renferme la silice et l'éther dans des proportions différentes du précédent. Sa composition est exprimée par la formule

$$2Si, O^3, 3C^4H^5O.$$

Lorsqu'on ajoute une petite quantité d'alcool aqueux à l'éther précédent, puis qu'on soumet le mélange à la distillation, on obtient un produit visqueux qui se solidifie d'une manière complète par le refroidissement en une masse transparente de couleur ambrée. Ce produit constitue un nouvel éther silicique dont la composition est représentée par la formule

$$4SiO^3, 3C^4H^5O.$$

Cet éther est inaltérable à l'air; il se ramollit à peine à 100 degrés. Une température élevée le décompose en silice et en éther sesquibasique qui distille.

ACIDE CARBOVINIQUE. Éq. = 1125 ou 80.

§ 1136. On ne connaît cet acide qu'en combinaison avec la potasse. Ce sel s'obtient facilement en faisant dissoudre dans l'alcool

absolu jusqu'à saturation, de l'hydrate de potasse solide et faisant passer à travers la liqueur un courant d'acide carbonique jusqu'à refus. Il faut avoir bien soin d'éviter une élévation de température qui ne manquerait pas de se produire, résultat auquel on parvient en maintenant le vase qui contient les matières dans une terrine remplie d'eau froide. Il se forme un abondant dépôt cristallin composé de carbonate, de bicarbonate et de carbovinate de potasse. On jette ce dépôt sur un filtre, puis on le lave à l'éther, qui entraîne la potasse demeurée libre. On délaye ensuite le produit cristallisé dans l'alcool absolu, qui dissout seulement le carbovinate, d'où on le précipite par l'éther.

Le précipité séché rapidement se présente sous la forme de lames nacrées douées d'un grand éclat. L'eau le décompose en alcool et bicarbonate de potasse.

A la distillation il donne un gaz inflammable, un liquide d'une odeur suave, et laisse un résidu de carbonate mêlé de charbon.

La composition du carbovinate de potasse est représentée par la formule

$$2CO^2, C^4H^5O, KO.$$

CARBONATE D'ÉTHYLE (ÉTHER CARBONIQUE).

Éq. = 1475 ou 118.

§ 1137. Cet éther, découvert par M. Ettling, s'obtient en faisant agir le potassium ou le sodium sur l'éther oxalique sous l'influence de la chaleur. Il se dégage, en même temps que cet éther carbonique et pendant toute la durée de la distillation, de l'oxyde de carbone. Le résidu de l'opération est de l'oxalate de potasse. Pour préparer ce produit, on introduit l'éther oxalique dans une cornue tubulée à laquelle on adapte un récipient; on chauffe légèrement l'éther oxalique, soit à la lampe, soit au moyen de quelques charbons, puis on y projette successivement des globules de potassium ou de sodium, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz; dès que ce terme est atteint, on chauffe plus fortement pour distiller le produit qui vient se condenser dans le récipient; on le lave à l'eau, on le fait digérer sur du chlorure de calcium, puis on le distille.

Ainsi préparé, l'éther carbonique est un liquide incolore très-

poser vers 130 degrés. Il passe à la distillation de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique, du sulfure de carbone, du sulfocarbonate d'éthyle et du disulfocarbonate d'éthyle ; le résidu, de couleur brun-jaunâtre, se compose d'un mélange de soufre avec une petite quantité d'un corps brun peu fusible, soluble dans l'alcool et l'éther. En considérant ce dernier produit comme secondaire, la formation de ces différentes substances peut facilement s'expliquer au moyen des équations suivantes :

$$C^{12}H^{10}O^{4}S^{8} = C^{10}H^{10}O^{4}S^{2} + C^{2}S^{4} + S^{2},$$
$$C^{12}H^{10}O^{4}S^{8} = C^{12}H^{10}O^{2}S^{4} + C^{2}O^{2} + S^{4}.$$

Une solution de sulfhydrate de sulfure de potassium l'attaque vivement, du soufre se dépose en même temps qu'on observe un dégagement tumultueux d'acide sulfhydrique, la liqueur étant soumise à l'évaporation laisse déposer des cristaux de sulfocarbovinate de potasse parfaitement pur. C'est ce qui exprime l'équation

$$C^{12}H^{10}O^{4}S^{8} + 2(KS, HS) = 2(C^{6}H^{5}KO^{2}S^{4}) + 2HS + S^{2}.$$

Lorsqu'on fait passer dans sa dissolution alcoolique un courant de gaz ammoniac, le liquide se trouble bientôt par la formation d'un dépôt de soufre ; l'évaporation de la liqueur filtrée fournit deux produits bien définis, savoir : du sulfocarbovinate d'ammoniaque et de la *xanthogénamide :*

$$C^{12}H^{10}O^{4}S^{8} + 2AzH^{3} = C^{6}H^{9}AzO^{2}S^{4} + C^{6}H^{3}AzO^{2}S^{2} + S^{2}.$$

On sépare facilement l'amide du sel ammoniacal au moyen de l'éther anhydre, qui ne dissout que le premier de ces produits.

La composition du bioxysulfocarbonate d'éthyle est représentée par la formule

$$C^{12}H^{10}O^{4}S^{8} = C^{4}S^{8}O^{2}, 2(C^{4}H^{5}O).$$

ÉTHER SULFOCARBONIQUE. Éq. = 1675 ou 134.

§ 1140. Ce produit, qui correspond à l'éther carbonique, s'obtient en assez forte proportion par la distillation sèche du composé qui prend naissance dans l'action réciproque de l'iode et du sulfocarbovinate de potasse. Le liquide condensé dans le récipient est soumis à de nouvelles rectifications, on ne recueille que le produit

qui distille entre 160 et 162 degrés. Celui-ci constitue l'éther sulfocarbonique pur.

C'est un liquide incolore, d'une densité de 1,032 à 1 degré. Son odeur éthérée a quelque chose d'agréable. Il réfracte fortement la lumière. Insoluble dans l'eau pure, il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide chlorhydrique ne l'altère pas, il en est de même de l'acide sulfurique étendu. L'acide azotique concentré le détruit à chaud, il y a dégagement de vapeurs nitreuses. On peut le faire bouillir sur de l'oxyde de mercure calciné, sans qu'on observe la moindre altération.

Lorsqu'on l'abandonne pendant quelques heures avec une dissolution alcoolique de sulfhydrate de potasse, et qu'on refroidit à zéro, il se dépose des cristaux d'éthylsulfocarbonate de potasse, tandis que les eaux mères retiennent beaucoup de mercaptan. C'est ce qu'exprime l'équation

$$C^2O^4, (C^4H^5S)^2 + KS, HS = C^2O^4C^4H^5S, KS + C^4H^6S^2.$$

La composition de ce produit est exprimée par la formule

$$C^{10}H^{10}O^4S^2 = C^2O^4(C^4H^5S)^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

DISULFOCARBONATE D'ÉTHYLE. Éq. = 1875 ou 150.

§ 1141. Ce composé prend naissance dans la réaction de l'éther chlorhydrique sur le xanthate de potasse. Il se forme pareillement dans la distillation sèche de bioxysulfocarbonate d'éthyle.

C'est un liquide d'un jaune pâle. Sa saveur est douceâtre, et son odeur a quelque chose d'éthéré. Sa densité est de 1,070 à 18 degrés. Il est peu combustible et bout à 200 degrés.

Insoluble dans l'eau, ce produit se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther.

Le potassium ne l'attaque que faiblement, même à chaud.

L'acide chlorhydrique ne l'altère pas. Un mélange d'acides azotique et sulfurique fumants l'attaque vivement, en dégageant d'abondantes vapeurs nitreuses.

Une solution alcoolique de sulfhydrate de potasse le convertit en un mélange de xanthate de potasse et de mercaptan, ainsi que

l'exprime l'équation

$$\underbrace{C^{10}H^{10}O^2S^4}_{\text{Disulfocarbonate d'éthyle.}} + KS, HS = \underbrace{C^6H^5KO^2S^4}_{\text{Xanthate de potasse.}} + \underbrace{C^4H^6S^2}_{\text{Mercaptan.}}.$$

Une dissolution aqueuse d'ammoniaque n'agit pas sur ce composé, mais lorsqu'on fait passer un courant de gaz ammoniac à travers sa dissolution alcoolique, et qu'on abandonne le mélange pendant vingt-quatre heures en vases clos, la réaction est complète; il se dégage, lorsqu'on distille, du sulfhydrate d'ammoniaque et du sulfure d'éthyle, tandis que le résidu renferme de la xanthogénamide.

La composition du disulfocarbonate d'éthyle est représentée par la formule

$$C^{10}H^{10}O^2S^4 = C^2S^4, 2C^4H^5O.$$

En distillant un mélange de xanthate de potasse et de sulfométhylate, on obtient une huile qui bout à 179 degrés et dont les propriétés sont entièrement comparables à celles du produit précédent. Sa composition est exprimée par la formule

$$C^8H^8O^2S^4 = C^2S^4, C^4H^5O, C^2H^3O.$$

C'est le disulfocarbonate d'éthyle et de méthyle.

XANTHOGÉNAMIDE OU URÉTHANE SULFURÉE.

Éq. = 1312,5 ou 105.

§ 1142. Cette amide prend naissance dans l'action réciproque de l'ammoniaque et de l'éther xanthique, ou du bioxysulfocarbonate d'éthyle.

Cette substance cristallise par l'évaporation spontanée d'une dissolution alcoolique en prismes rhomboïdaux obliques, ou en octaèdres souvent très-volumineux qui fondent à 36 degrés.

La distillation sèche la décompose, il se dégage du mercaptan et des vapeurs d'acide cyanique. C'est ce qu'exprime l'équation

$$\underbrace{C^6H^7AzO^2S^2}_{\text{Xanthogénamide.}} = \underbrace{C^4H^6S^2}_{\text{Mercaptan.}} + \underbrace{C^2HAzO^2}_{\text{Ac. cyanique.}}.$$

Le résidu renferme de l'acide cyanurique si l'on n'élève pas trop la température.

La solution de la xanthogénamide est neutre et ne précipite pas l'azotate d'argent, l'acétate de plomb, le sulfate de cuivre, mais elle forme des précipités dans les dissolutions de sublimé corrosif et de bichlorure de platine.

Les oxydes de mercure, de plomb et d'argent décomposent la xanthogénamide en produisant des sulfures; il se dégage en même temps un corps qui provoque le larmoiement à un très-haut degré, et dont l'odeur rappelle celle de l'acroléine.

L'acide azotique attaque vivement la xanthogénamide et donne un acide particulier.

Lorsqu'on fait passer de l'acide azoteux dans de l'eau tenant en suspension de la xanthogénamide réduite en poudre, cette substance fond, et bientôt il se forme des cristaux en même temps que l'eau se colore en bleu par l'excès d'acide azoteux; il se forme dans cette réaction un produit particulier que M. Debus, à qui l'on doit une étude approfondie de tous ces corps, a donné le nom d'*oxysulfocyanate d'éthyle*.

$$\underbrace{2(C^6H^7AzO^2S^2)}_{\text{Xanthogénamide.}} + AzO^3 = \underbrace{C^{12}H^{10}Az^2O^4S^2}_{\text{Oxysulfocyanate d'éthyle.}} + 4HO + S^2 + 2AzO.$$

Le chlorure de cuivre forme avec la xanthogénamide plusieurs combinaisons bien définies.

La composition de la xanthogénamide est représentée par la formule

$$C^6H^7AzO^2S^2.$$

CYANATE D'ÉTHYLE (ÉTHER CYANIQUE).

Éq. = 887,5 ou 71.

§ 1143. Ce composé s'obtient en distillant, au bain d'huile, un mélange intime de 2 parties de sulfovinate de potasse et de 1 partie de cyanate de potasse soigneusement desséchés.

A une température d'environ 180 degrés, les deux sels commencent à réagir, ils entrent en fusion en émettant des vapeurs blanches qui se dégagent tumultueusement et qu'on peut condenser dans des récipients bien refroidis.

Pour que cette opération réussisse, il est essentiel d'employer le cyanate de potasse immédiatement après sa préparation.

Quand il ne passe plus rien dans le récipient, on introduit le liquide distillé dans une cornue, puis on le rectifie en arrêtant l'opération, lorsqu'un thermomètre plongé dans le liquide indique environ 100 degrés. Le résidu de la cornue se prend en masse par le refroidissement : c'est de l'éther cyanurique. Pour avoir l'éther cyanique entièrement pur, il est nécessaire de le rectifier une seconde fois, et de ne recueillir que ce qui passe à 60 degrés.

A l'état de pureté, c'est un liquide incolore et très-mobile. Sa densité est de 0,898. La densité de sa vapeur est égale à 2,475; il bout à 60 degrés. Ses vapeurs sont extrêmement irritantes; même délayées dans une grande quantité d'air, elles excitent le larmoiement à un haut degré, et déterminent une toux violente accompagnée d'un véritable accès de suffocation.

L'ammoniaque aqueuse dissout instantanément l'éther cyanique avec dégagement de chaleur. La réaction est analogue à celle que produit cette base avec l'acide cyanique. Au lieu d'urée, c'est de l'éthylurée qui prend naissance en cette circonstance. La réaction s'explique au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^2AzO,\ C^4H^5O}_{\text{Éther cyanique.}} + AzH^3 = \underbrace{C^6H^8Az^2O^2}_{\text{Éthylurée.}}.$$

Au contact de l'eau, l'éther cyanique se dédouble instantanément. Il se produit un abondant dégagement d'acide carbonique, et l'on obtient de la diéthylurée qui reste en dissolution dans le liquide. La réaction s'explique au moyen de l'équation

$$\underbrace{2(C^6H^5AzO^2)}_{\text{Éther cyanique.}} + 2HO = \underbrace{C^{10}H^{12}Az^2O^2}_{\text{Diéthylurée.}} + 2CO^2.$$

Lorsqu'on expose à la chaleur du bain-marie un mélange de volumes sensiblement égaux d'éther cyanique et d'alcool absolu renfermé dans un tube scellé à la lampe, les deux liquides ne tardent pas à réagir. Il se forme, dans ce contact, un liquide bouillant vers 175 degrés, doué d'une odeur aromatique analogue à celle de l'éther carbonique. La composition de ce produit est représentée par la formule

$$C^{10}H^{11}AzO^4 = \underbrace{C^6\left\{\begin{matrix}H^6\\ C^4H^5\end{matrix}\right\}AzO^4}_{\text{Éthyluréthane.}}.$$

C'est de l'*éthyluréthane,* qui ne diffère de l'uréthane qu'en ce que 1 équivalent d'hydrogène s'y trouve remplacé par 1 équivalent d'éthyle.

L'éther ordinaire n'agit que très-difficilement sur l'éther cyanique. Il se forme une petite quantité d'un produit représenté par la formule

$$C^{14}H^{15}AzO^{4} = C^{6}\left\{\begin{matrix} H^{5} \\ C^{4}H^{5} \\ C^{4}H^{5} \end{matrix}\right\} AzO^{4},$$

qui serait la *diéthyluréthane.*

Les dissolutions alcalines exercent sur l'éther cyanique une action très-remarquable et comparable à celle que ces alcalis exercent sur l'acide cyanique; tandis qu'avec ce dernier on obtient un carbonate et de l'ammoniaque, avec l'éther cyanique on obtient un carbonate et de l'éthyliaque, composé qui ne diffère de l'ammoniaque qu'en ce que 1 équivalent d'hydrogène de ce composé se trouve remplacé par 1 équivalent de carbure d'hydrogène C^4H^5. C'est ce qu'expriment, du reste, les deux équations suivantes :

$$\underbrace{C^2HAzO^2}_{\text{Ac. cyanique.}} + 2(KO, HO) = 2(CO^2, KO) + \underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaq.}}$$

$$\underbrace{C^6H^5AzO^2}_{\text{Éther cyanique.}} + 2(KO, HO) = 2(CO^2, KO) + \underbrace{C^4H^7Az.}_{\text{Éthyliaque.}}$$

La composition de l'éther cyanique est exprimée par la formule

$$C^6H^5AzO^2 = C^2AzO, C^4H^5O.$$

CYANURATE D'ÉTHYLE (ÉTHER CYANURIQUE).

Éq. = 2662,5 ou 213.

§ 1144. Nous avons vu précédemment que le résidu de la préparation de l'éther cyanique se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline : ce produit est de l'éther cyanurique brut. En redissolvant ces cristaux dans l'alcool bouillant, et leur faisant subir plusieurs cristallisations, on obtient un produit parfaitement pur.

L'éther cyanurique se présente sous la forme de prismes inco-

lores qui sont quelquefois très-volumineux; il fond à 95 degrés et bout à 253; il est parfaitement neutre. L'alcool le dissout facilement, surtout lorsqu'il est concentré. L'ammoniaque n'exerce aucune action sur lui. Une dissolution très-concentrée de potasse le dédouble en carbonate et éthyliaque.

La composition de l'éther cyanurique est représentée par la formule

$$C^{18}H^{15}Az^{3}O^{6} = C^{6}Az^{3}O^{3},\ 3C^{4}H^{5}O.$$

Il existe, comme on le voit, entre l'éther cyanique et l'éther cyanurique, les mêmes relations qu'entre l'acide cyanique et l'acide cyanurique, la molécule du second étant triple de celle du premier.

FORMIATE D'ÉTHYLE (ÉTHER FORMIQUE).

Éq. = 925 ou 74.

§ 1145. Ce composé, découvert en 1777 par Afzelius, s'obtient en distillant un mélange de 7 parties de formiate de soude desséché, 10 parties d'acide sulfurique du commerce et 9 parties d'alcool à 90 degrés. On agite avec de l'eau distillée le produit qui s'est condensé dans le récipient, puis on le rectifie sur du chlorure de calcium.

Cet éther se forme en quantité considérable dans la préparation du fulminate de mercure.

L'éther formique est un liquide incolore très-mobile, d'une odeur éthérée, douce et pénétrante. Sa densité est de 0,915 à 18 degrés; il bout à 54 degrés environ. L'eau en dissout environ le dixième de son poids; l'alcool et l'éther le dissolvent en toute proportion. Les alcalis le décomposent de même que l'éther acétique en régénérant de l'alcool et de l'acide formique.

Le chlore agit sur ce composé comme sur l'éther acétique, et donne une série de produits dérivés par substitution.

La composition de l'éther formique est exprimée par la formule

$$C^{6}H^{6}O^{4} = C^{2}HO^{3},\ C^{4}H^{5}O = 4 \text{ vol. vap.}$$

Or nous verrons dans le prochain chapitre que telle est la composition de l'acétate de méthyle : ces deux corps renferment en effet les mêmes éléments unis dans les mêmes proportions; ils

présentent en outre le même groupement mécanique. Leur point d'ébullition se confond presque, ainsi que leur densité; néanmoins ils présentent d'énormes différences que nous révèle immédiatement l'action des alcalis, le premier se transformant sous cette influence en acide formique et alcool, tandis que le second se change en acide acétique et en esprit-de-bois. C'est là l'un des plus curieux exemples d'isomérie que nous connaissons et qui nous prouve de la manière la plus incontestable l'influence que le groupement des molécules apporte dans les propriétés des corps.

ACÉTATE D'ÉTHYLE (ÉTHER ACÉTIQUE).

Éq. = 1100 ou 88.

§ 1146. Cet éther, découvert en 1759 par le comte de Lauraguais, s'obtient en soumettant à la distillation un mélange de 6 parties d'alcool très-concentré, de 4 parties d'acide acétique cristallisable et de 1 partie d'acide sulfurique. Ce mélange est introduit dans une cornue de verre au col de laquelle on adapte un récipient bitubulé qu'on refroidit par des affusions d'eau. Lorsqu'on a recueilli dans le récipient une quantité de liquide sensiblement égale à celle de l'alcool employé, on arrête l'opération. On lave alors l'éther avec de l'eau pour le débarrasser de l'alcool qu'il entraîne toujours en proportion assez notable; on le fait digérer ensuite sur du chlorure de calcium, puis on le rectifie.

On peut dans cette préparation remplacer l'acide acétique libre par un acétate. A cet effet, on introduit dans une cornue 100 parties d'acétate de soude, 15 parties d'acide sulfurique et 60 parties d'alcool à 90 degrés. Le produit distillé est mêlé avec de la chaux qui sature l'acide libre, puis rectifié au bain-marie sur du chlorure de calcium.

L'éther acétique est un liquide incolore, d'une odeur douce et éthérée. Il brûle avec une flamme jaunâtre. Sa densité à 15 degrés est de 0,89. La densité de sa vapeur est égale à 3,067. Il bout à 74 degrés. L'eau en dissout environ $\frac{1}{7}$ de son volume; l'alcool, l'esprit-de-bois et l'éther le dissolvent en toutes proportions. Les dissolutions de potasse et de soude caustique le transforment rapidement, à l'ébullition, en alcool et en acide acétique. L'ammoniaque le convertit rapidement en alcool et en *acétamide*.

Le chlore l'attaque lentement à la lumière diffuse, rapidement au soleil, et donne une série de produits dérivés par substitution, dont le dernier terme, entièrement exempt d'hydrogène, a reçu le nom d'*éther acétique perchloré*. La composition de l'éther acétique est représentée par la formule

$$C^8H^8O^4 = C^4H^3O^3, C^4H^5O = 4 \text{ vol. vap.}$$

Le cadre trop restreint de cet ouvrage ne nous permet pas de donner une description de ces produits.

BUTYRATE D'ÉTHYLE (ÉTHER BUTYRIQUE).

Éq. = 1450 ou 116.

§ 1147. Cet éther s'obtient très-facilement en faisant bouillir pendant quelques minutes un mélange d'alcool, d'acide butyrique et d'acide sulfurique. Il se sépare bientôt un liquide très-mobile qu'on purifie en le lavant avec un lait de chaux, le faisant digérer sur du chlorure de calcium, et le rectifiant ensuite.

A l'état de pureté, c'est un liquide incolore très-mobile, doué d'une odeur éthérée et agréable qui rappelle celle de l'ananas; sa saveur est douceâtre. Sa densité est de 0,902 à 0 degré. La densité de sa vapeur est de 4,04. Il bout à 119 degrés. Peu soluble dans l'eau, il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. On l'emploie pour bonifier les eaux-de-vie.

Les dissolutions alcalines décomposent rapidement l'éther butyrique à la température de l'ébullition, en régénérant de l'alcool et de l'acide butyrique. Agité dans un flacon avec une dissolution aqueuse d'ammoniaque, il ne tarde pas à disparaître en donnant naissance à de l'alcool et à de la *butyramide*, qu'on obtient sous la forme de belles paillettes cristallines par l'évaporation de la liqueur.

La composition de l'éther butyrique est représentée par la formule

$$C^{12}H^{12}O^4 = C^8H^7O^3, C^4H^5O = 4 \text{ vol. vap.}$$

§ 1148. Si l'on dissout dans l'alcool concentré les différents acides homologues de l'acide acétique, tels que les acides valérique, caproïque, caprylique, margarique, etc., puis qu'on fasse passer à travers ces dissolutions un courant de gaz chlorhydrique sec, il

ne tarde pas à se séparer une couche huileuse qui vient nager à la surface de la liqueur. Celle-ci, soumise à plusieurs lavages avec une dissolution alcaline, séchée sur du chlorure de calcium, puis soumise à la rectification, représente l'éther de l'acide dissous dans l'alcool. On obtient de la sorte une série de composés, qu'on peut formuler de la manière suivante :

Éther valérianique...	$C^{14}H^{14}O^4 = C^{10}H^9O^3, C^4H^5O$	4 vol. vap.
Éther caproïque....	$C^{16}H^{16}O^4 = C^{12}H^{11}O^3, C^4H^5O$	»
Éther œnanthylique..	$C^{18}H^{18}O^4 = C^{14}H^{13}O^3, C^4H^5O$	»
Éther caprylique....	$C^{20}H^{20}O^4 = C^{16}H^{15}O^3, C^4H^5O$	»
Éther pélagonique...	$C^{22}H^{22}O^4 = C^{18}H^{17}O^3, C^4H^5O$	»
Éther caprique......	$C^{24}H^{24}O^4 = C^{20}H^{19}O^3, C^4H^5O$	»
....	....	....
Éther éthalique.....	$C^{36}H^{36}O^4 = C^{32}H^{31}O^3, C^4H^5O$	»
Éther margarique...	$C^{38}H^{38}O^4 = C^{34}H^{33}O^3, C^4H^5O$	»
Éther stéarique.....	$C^{40}H^{40}O^4 = C^{36}H^{35}O^3, C^4H^5O$	»

BENZOATE D'ÉTHYLE (ÉTHER BENZOIQUE).

Éq. = 1875 ou 150.

§ 1149. Ce composé se prépare en faisant passer jusqu'à refus un courant de gaz chlorhydrique sec à travers une dissolution d'acide benzoïque dans l'alcool concentré. Si le courant gazeux est soutenu pendant un temps suffisant, l'éthérification de l'acide benzoïque est complète.

On peut également donner naissance à ce produit en faisant réagir le chlorure de benzoïle sur l'alcool absolu ; de l'acide chlorhydrique prend naissance, et l'on obtient en même temps de l'éther benzoïque qu'on peut précipiter, en ajoutant au liquide alcoolique un excès d'eau. Dans ce cas comme dans le précédent, après avoir lavé le liquide huileux à l'eau pure, on le sèche sur du chlorure de calcium, puis on le distille ; on l'obtient ainsi parfaitement pur. Ce même éther benzoïque paraît se former également, suivant M. Deville, dans la distillation sèche de la résine de benjoin et de la résine de Tolu.

A l'état de pureté, le benzoate d'éthyle est un liquide incolore doué d'une odeur aromatique fort agréable. Sa densité est de

1,054 à 10 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 4,07. Il bout à 209 degrés. Insoluble dans l'eau, il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

La potasse le convertit en alcool et acide benzoïque. La chaux potassée le change à 200 degrés en un mélange d'acide benzoïque et d'acide acétique.

Le gaz ammoniac sec ainsi que sa dissolution aqueuse ou alcoolique le convertissent à la longue en alcool et en *benzamide*. La composition de l'éther benzoïque est représentée par la formule

$$C^{18}H^{10}O^4 = C^{14}H^5O^3,\ C^4H^5O = 4 \text{ vol. vap.}$$

CUMINATE D'ÉTHYLE (ÉTHER CUMINIQUE).

Éq. = 2400 ou 192.

§ 1150. Ce composé s'obtient à la manière de l'éther benzoïque, en faisant passer du gaz chlorhydrique jusqu'à refus dans une dissolution alcoolique d'acide cuminique. Dès que le gaz cesse d'être absorbé, le liquide est chauffé doucement pour déterminer le départ du gaz acide excédant, ainsi que de l'alcool. On distille ensuite à feu nu, puis, après avoir lavé le liquide condensé dans le récipient avec de l'eau alcalisée, on le sèche sur du chlorure de calcium et on le rectifie.

C'est un liquide incolore et plus léger que l'eau. Son odeur suave rappelle celle des pommes de reinette. Il bout à 240 degrés. La densité de sa vapeur a été trouvée de 6,65. Cette vapeur s'enflamme facilement et brûle avec une flamme bleuâtre.

La composition de l'éther cuminique est exprimée par la formule

$$C^{24}H^{16}O^4 = C^{20}H^{11}O^3,\ C^4H^5O.$$

SALICYLATE D'ÉTHYLE (ÉTHER SALICYLIQUE).

Éq. = 2075 ou 166.

§ 1151. Ce composé s'obtient en soumettant à la distillation un mélange de 2 parties d'alcool absolu, 1 $\frac{1}{2}$ partie d'acide salicylique cristallisé et 1 partie d'acide sulfurique au maximum de concentration. Le produit condensé dans le récipient est lavé avec de l'eau légèrement ammoniacale, séché sur du chlorure de calcium et rectifié.

On peut le préparer plus commodément, suivant M. Drion, en faisant réagir le chlorure de salicyle sur l'alcool absolu.

Le salicylate d'éthyle est un liquide incolore, doué d'une odeur aromatique agréable et plus pesant que l'eau. Il se dissout en faible proportion dans ce liquide. Avec la potasse et la soude, il forme des produits cristallisés qui sont de véritables combinaisons ; il se comporte de la même manière avec la baryte et la chaux. Distillé avec un excès de ces bases anhydres, il se convertit en acide carbonique et en phénate d'éthyle, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix} C^{14}H^5O^4 \\ C^4\ H^5 \end{matrix}\right\} O^2 + 2\,BaO = 2\,(CO^2,\ BaO) + \left.\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ C^4\ H^5 \end{matrix}\right\} O^2.$$

Le chlore et le brome l'attaquent énergiquement en donnant de beaux produits cristallisés dérivés par substitution.

L'acide azotique fumant le convertit en nitrosalicylate d'éthyle. Bouilli avec un excès d'acide azotique, il se transforme en acide picrique.

L'ammoniaque aqueuse le dissout à la longue en le transformant en alcool et en salicylamide.

La composition du salicylate d'éthyle est représentée par la formule

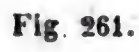
$$C^{18}H^{10}O^6 = 4 \text{ vol. vap.}$$

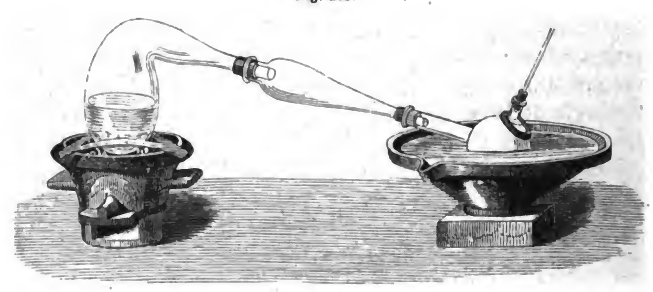
OXALATE D'ÉTHYLE (ÉTHER OXALIQUE).

Éq. = 1425 ou 114.

§ 1152. Cet éther, dont on doit la découverte à M. Thenard, s'obtient par l'action réciproque de l'acide oxalique sec et de l'alcool absolu. On peut faciliter la production de cet éther en ajoutant au mélange une certaine quantité d'acide sulfurique concentré. Les proportions suivantes permettent d'obtenir ce produit en quantité notable. On introduit dans une cornue (*fig.* 261) 4 parties de sel d'oseille et 4 parties d'alcool à 90 degrés centésimaux, puis on ajoute par petites portions 5 parties d'acide sulfurique concentré ; on adapte au col de la cornue un récipient bitubulé, puis on procède à la distillation. Le liquide qu'on recueille dans le récipient est un mélange d'éther oxalique, d'éther ordinaire, d'alcool et d'une

petite quantité d'eau. On le traite par l'eau, qui dissout l'alcool,


Fig. 261.



et l'acide oxalique libre, qui peuvent se trouver entraînés; on le chauffe ensuite au bain-marie pour le débarrasser de l'éther qu'il contient, après quoi on le fait digérer sur du chlorure de calcium, on le rectifie finalement en ne recueillant le produit que lorsqu'il atteint la température de 184 degrés.

L'éther oxalique est un liquide incolore très-mobile, doué d'une odeur aromatique et plus pesant que l'eau. Sa densité est de 1,093. La densité de sa vapeur est de 5,078. Il bout à 184 degrés; peu soluble dans l'eau, il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Sec, il se conserve indéfiniment. Mêlé à l'eau, il se décompose graduellement en alcool et acide oxalique. On peut, au moyen de cette décomposition lente, obtenir des cristaux d'acide oxalique volumineux et parfaitement définis.

Les dissolutions alcalines bouillantes le décomposent rapidement en alcool et en acide oxalique. Une dissolution alcoolique de potasse, ajoutée à l'éther oxalique en quantité insuffisante pour saturer cet acide, donne naissance à de l'alcool et à de l'oxalovinate de potasse, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$\underbrace{C^4O^6,\ 2C^4H^5O}_{\text{Éther oxalique.}} + KO = C^4H^6O^2 + \underbrace{C^4O^6,\ C^4H^5O,\ KO.}_{\text{Oxalovinate de potasse.}}$$

Une dissolution aqueuse d'ammoniaque décompose rapidement l'éther oxalique; il se produit de l'alcool, et il se sépare de l'oxamide sous la forme d'une poussière blanche. Cette réaction peut

se formuler au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^4O^6, 2C^4H^5O}_{\text{Éther oxalique.}} + AzH^3 = 2C^4H^6O^2 + \underbrace{C^4O^4, Az^2H^4}_{\text{Oxamide.}}.$$

Si l'on fait arriver du gaz ammoniac sec dans de l'éther oxalique en évitant d'employer le gaz alcalin en excès, ou bien en faisant agir une dissolution alcoolique d'ammoniaque sur une dissolution alcoolique d'éther oxalique, en évitant pareillement d'employer un excès d'ammoniaque, on obtient par l'évaporation une belle substance cristallisée, qui a reçu de M. Dumas, à qui l'on en doit la découverte, le nom d'*oxaméthane*. C'est un éther formé par un acide amidé, auquel on a donné le nom d'*acide oxamique*.

La composition de l'oxaméthane est représentée par la formule

$$C^8H^7AzO^6 = \underbrace{C^4H^2AzO^5, C^4H^5O}_{\text{Éther oxamique.}}.$$

Le chlore donne par sa réaction sur l'éther oxalique des produits de substitution qui varient suivant qu'on opère à la lumière diffuse ou à la lumière solaire; dans le premier cas on obtient un produit dont la composition est représentée par la formule

$$C^{12}H^6Cl^4O^8 = C^4O^6, 2C^4H^3Cl^2O.$$

Dans le second on obtient

$$C^{12}Cl^{10}O^8 = C^4O^6, 2C^4Cl^5O.$$

Ce dernier produit, qui ne diffère de l'éther oxalique qu'en ce que la totalité de l'hydrogène s'y trouve remplacée par une quantité équivalente de chlore, a reçu le nom d'*éther perchloroxalique*. Cet éther perchloré, dans son contact avec une dissolution alcoolique d'ammoniaque, se comporte comme l'éther oxalique lui-même et donne naissance à un produit cristallisé qu'on désigne sous le nom de *chloroxaméthane*, et qui n'est autre chose qu'un éther oxamique perchloré dont la composition est exprimée par la formule

$$C^8H^2Cl^5AzO^6 = C^4H^2AzO^5, C^4Cl^5O.$$

La composition de l'éther oxalique est représentée par la formule

$$C^{12}H^{10}O^8 = C^4O^6, 2C^4H^5O = 4 \text{ vol. vap.}$$

SUCCINATE D'ÉTHYLE (ÉTHER SUCCINIQUE).

Éq. = 2175 ou 174.

§ 1153. Ce composé se prépare en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans une dissolution alcoolique d'acide succinique. On obtient une huile ambrée qu'on purifie par des lavages, une digestion sur du chlorure de calcium et la rectification.

Le succinate d'éthyle est une huile limpide, incolore, peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et brûlant avec une flamme jaune. Il bout à 214 degrés, sa densité est de 1,036. La densité de sa vapeur est égale à 6,22.

La potasse le décompose à la température de l'ébullition, en produisant de l'alcool et du succinate de potasse.

Lorsqu'on chauffe le succinate d'éthyle avec le potassium ou le sodium, il se dégage de l'hydrogène et l'on obtient par le refroidissement de la liqueur une matière visqueuse de couleur jaune. En traitant ce produit par l'eau bouillante, on obtient une liqueur jaune surnagée par une couche huileuse qui ne tarde pas à se concréter. Ce produit, redissous dans l'alcool bouillant, se sépare par le refroidissement sous la forme d'une matière blanche, cristalline, d'un aspect velouté. Cette substance, traitée par la potasse, se comporte à la manière de l'éther succinique en régénérant de l'alcool et de l'acide succinique.

Sa composition est représentée par la formule

$$C^{12}H^{8}O^{6} = C^{8}H^{3}(C^{4}H^{5})O^{6},$$

ce qui ferait de ce produit un dérivé de l'acide succinique anhydre dans lequel 1 équivalent d'hydrogène serait remplacé par 1 équivalent d'éthyle. Le chlore agit sur l'éther succinique surtout sous l'influence de la radiation solaire; l'action étant épuisée, on obtient un produit qui ne diffère de l'éther succinique qu'en ce que la totalité de son hydrogène se trouve remplacée par une proportion équivalente de chlore.

La composition du succinate d'éthyle est représentée par la formule

$$C^{16}H^{14}O^{8} = 4 \text{ vol. vap.}$$

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LES ÉTHERS SIMPLES ET COMPOSÉS.

§ 1154. Les chimistes étaient divisés d'opinion, il y a trente ans environ, relativement à la constitution de l'alcool. Les uns, à la tête desquels il faut placer M. Chevreul, regardant le gaz oléfiant comme le radical des combinaisons éthérées, avaient été conduits à considérer l'alcool comme un bihydrate d'hydrogène bicarboné; les autres, admettant dans ces composés, avec M. Liebig, l'existence d'un oxyde particulier correspondant à l'oxyde de potassium, regardaient l'alcool comme un monohydrate de cet oxyde analogue à l'hydrate de potasse. Or l'alcool pouvant s'obtenir de toutes pièces en unissant à l'eau, soit l'éther, soit le gaz oléfiant, à quelle hypothèse nous arrêterons-nous? Nous n'admettrons pas à l'égard de ce corps une de ces constitutions plutôt que l'autre, plusieurs réactions pouvant concourir à produire le même composé sans qu'il soit nécessaire de conclure que ce composé soit formé de l'union des produits qui lui ont donné naissance. Nous considérerons simplement l'alcool comme une molécule type analogue à l'eau, susceptible de fournir par son contact avec les réactifs un grand nombre de dérivés importants, de laquelle nous pouvons retirer sous l'influence de certains réactifs soit du gaz oléfiant, soit de l'éther.

L'éther simple se comporte-t-il maintenant comme une véritable base? Les éthers composés doivent-ils être assimilés à de véritables sels analogues aux combinaisons formées par l'ammoniaque? C'est ce qu'on ne saurait admettre, bien que cette théorie fort séduisante ait reçu la sanction des chimistes les plus éminents. Soit que l'on considère le gaz oléfiant, comme le radical des combinaisons éthérées, soit qu'on admette dans ces derniers l'existence de l'oxyde d'éthyle, on peut formuler ces différents composés à la manière des dérivés de l'ammoniaque. En effet, supposons qu'on admette C^4H^4 analogue à AzH^3 ou C^4H^5 analogue à AzH^4, on a

C^4H^4, HO,	gaz oléfiant hydraté analogue à		AzH^3, HO,
C^4H^4, HS,		»	AzH^3, HS,
C^4H^4, HCl,		»	AzH^3, HCl,
(C^4H^4, HO), C^2O^3,		»	(AzH^3, HO) C^2O^3,

(C^4H^5, HO), $C^4H^3O^3$, gaz oléf. analogue à (AzH^3, HO) $C^4H^3O^3$,
$(C^4H^4, HO)2SO^3, HO$, » $(AzH^3, HO)2SO^3, HO$,

. . . .

ou

C^4H^5O,	oxyde d'éthyle analogue à	AzH^4O,
C^4H^5S,	»	AzH^4S,
C^4H^5Cl,	»	AzH^4Cl,
C^4H^5O, C^2O^3,	»	AzH^4O, C^2O^3,
C^4H^5O, $C^4H^3O^3$,	»	AzH^4O, $C^4H^3O^3$,
$C^4H^5O, 2SO^3, HO$,	»	$AzH^4O, 2SO^3, HO$,

. . . .

Mais si telle était la constitution de ces produits, ils devraient, comme les sels ammoniacaux, obéir aux lois de la double décomposition : ce que l'expérience ne vient vérifier en aucune façon.

En effet, l'éther chlorhydrique, c'est-à-dire le correspondant du chlorhydrate d'ammoniaque ou du chlorure d'ammonium, ne précipite pas, à la manière de ce dernier, une dissolution d'azotate d'argent, et l'éther oxalique qui correspond à l'oxalate d'ammoniaque ne produit, à la manière de ce sel, aucun trouble dans les sels de chaux. On avait d'abord objecté que l'insolubilité de ces éthers dans l'eau changeait complétement les conditions de l'expérience; néanmoins, on ne saurait comprendre comment au contact des deux liquides il ne se produit aucune décomposition. Au reste, si l'on fait agir des dissolutions alcooliques d'éther chlorhydrique et d'azotate d'argent, d'éther oxalique et d'azotate de chaux, bien que le contact ait lieu cette fois dans tous les points, il ne se produit néanmoins aucune décomposition. Les éthers ne sont donc as des composés qu'on puisse comparer aux sels de la chimie inérale.

Pour faire disparaître ces anomalies, M. Regnault propose de considérer les éthers simples comme des produits dérivés d'un carbure d'hydrogène

$$C^4H^6 = 4 \text{ vol.}$$

par la substitution de 1 molécule de chlore, brome, iode, soufre, cyanogène, etc., à 1 molécule d'hydrogène. Les corps oxygène, chlore ou soufre, faisant partie intégrante de la molécule elle-même

et ne constituant pas un oxyde, un chlorure ou un sulfure, ne peuvent évidemment réagir à la manière de ces derniers.

D'une autre part, M. Gerhardt considère les éthers composés comme des produits analogues aux amides, ne renfermant à la manière de ces dernières, ni l'alcool ni l'acide qui ont servi à leur donner naissance, mais simplement les éléments de ces composés et susceptibles par suite de les reproduire par la simple fixation de 2 molécules d'eau, résultat qu'on réalise facilement, soit en opérant avec l'eau seule sous une forte pression, soit en faisant intervenir les acides ou les bases. Dans ces deux hypothèses on pourrait formuler la formation des éthers simples et composés de la manière suivante :

$$C^4H^6 + 2Cl = ClH + \underbrace{C^4H^5Cl}_{\text{Ether chlorhydrique.}},$$

$$C^4H^4O^4 + C^4H^6O^2 = 2HO + \underbrace{C^8H^8O^4}_{\text{Éther acétique.}}.$$

Cette manière de voir qui ne préjuge rien relativement à la constitution intime de l'alcool et de ses analogues permet d'expliquer très-facilement la formation des éthers ainsi que celle des produits qui naissent du contact des réactifs. Ainsi l'on a

$$C^mH^nO^x + C^4H^6O^2 = 2HO + C^{m+4}H^{n+4}O^{x-2},$$
$$C^{m+4}H^{n+4}O^{x-2} + KO,\ HO = C^mH^{n-1}O^{x-1},\ KO + C^4H^6O^2,$$
$$C^{m+4}H^{n+4}O^{x-2} + AzH^3 = C^mH^{n-1}O^{x-2},\ AzH^2 + C^4H^6O^2.$$

CHAPITRE CINQUANTE-QUATRIÈME.

ALCOOLS.

Étude des différents congénères de l'alcool vinique. — Esprit-de-bois, ou alcool méthylique et ses divers dérivés. — Alcool propylique. — Alcool butylique. — Alcool amylique. — Alcool caprylique. — Éthal, ou alcool cétique. — Alcool cérylique. — Alcool mélissique. — Considérations générales sur les alcools précédents. — Alcools d'un nouveau groupe. — Alcool acrylique et ses dérivés.

ESPRIT-DE-BOIS, OU ALCOOL MÉTHYLIQUE. Éq. = 400 ou 32.

§ 1155. A côté de l'alcool, dont nous avons fait une étude détaillée dans le chapitre précédent, viennent se placer des corps qui présentent avec lui des analogies tout aussi manifestes que celles que nous avons constatées entre le chlore et le brome, le phosphore et l'arsenic, le potassium et le sodium. C'est en raison de ces analogies qu'on a donné le nom d'*alcools* à ces composés intéressants, et c'est pour faciliter leur étude et la rendre plus philosophique que nous en tracerons l'histoire immédiatement après celle de l'alcool vinique.

Le plus simple de ces composés, le plus important, celui qui forme la tête de cette curieuse série, se rencontre parmi les produits nombreux de la distillation du bois, et c'est pour rappeler tout à la fois son origine et sa ressemblance avec l'alcool qu'on l'a désigné sous le nom d'*esprit-de-bois* ou d'*alcool méthylique*. C'est par lui que nous commencerons l'histoire des homologues de l'alcool, à laquelle nous consacrerons ce chapitre tout entier.

§ 1156. Ce corps, entrevu par Taylor dans l'acide pyroligneux, n'est bien connu que depuis l'important travail de MM. Dumas et Peligot.

Pour l'obtenir, on soumet à la distillation l'acide pyroligneux

brut en ne recueillant que le premier cinquième. On distille ensuite ce produit en mettant de côté le premier quart, qu'on soumet à de nouvelles distillations sur de la chaux vive.

Ainsi préparé, l'esprit-de-bois est très-impur : pour le séparer des matières étrangères qu'il renferme, on le fait digérer pendant quelque temps avec du chlorure de calcium, puis on distille une seconde fois au bain-marie. L'esprit-de-bois reste en combinaison avec le chlorure de calcium, tandis que les produits qui l'accompagnent passent à la distillation en raison de leur volatilité. Verse-t-on maintenant de l'eau sur ce résidu, l'esprit-de-bois se sépare; on peut l'obtenir anhydre en le soumettant à des rectifications ménagées, puis en le distillant une dernière fois sur de la chaux vive à la manière de l'alcool.

Néanmoins par cette méthode, quoique très-longue, on ne réussit jamais à le séparer entièrement d'une petite quantité d'huiles empyreumatiques dont le point d'ébullition est très-rapproché du sien. Pour y parvenir, il faut employer un procédé fort simple imaginé par M. Demondésir, qui consiste à agiter l'esprit-de-bois avec le quart ou le cinquième de son volume d'huile d'olive, cette dernière s'emparant des matières huileuses et ne dissolvant pas sensiblement d'esprit-de-bois.

Mais de tous les procédés dont on peut faire usage, celui qui fournit l'esprit-de-bois dans l'état de pureté le plus absolu, consiste à le transformer en éther oxalométhylique ou citrométhylique, substances qu'on peut faire cristalliser avec la plus grande facilité, puis à les décomposer par la potasse caustique.

§ 1157. A l'état de pureté, c'est un liquide incolore, d'une odeur toute particulière, qui rappelle un peu celle de l'éther acétique. Il est complétement neutre aux papiers réactifs. Il bout à 66 degrés. Sa densité est égale à 0,978 à la température de 20 degrés; la densité de sa vapeur est égale à 1,120. Il se mêle en toute proportion à l'eau sans se troubler, n'est pas coloré à froid par l'acide sulfurique concentré, et ne forme pas de précipité noir avec les sels d'oxydule de mercure, phénomènes qu'il présente toujours lorsqu'il n'est pas entièrement pur. Il est très-inflammable et brûle avec une flamme bleue plus pâle que celle de l'alcool.

L'esprit-de-bois dissout une petite quantité de soufre et de

phosphore. Il se mêle aisément avec l'alcool, l'éther et les huiles volatiles.

La solution du chlorure de calcium dans l'esprit-de-bois abandonne par l'évaporation des tables hexagones fort déliquescentes, dont la composition est exprimée par la formule

$$2C^2H^4O^2, CaCl.$$

Les perchlorures de fer, d'antimoine et d'étain se combinent avec l'esprit-de-bois. Si l'on distille ces produits, on obtient du chlorure de méthyle, de l'oxyde de méthyle et vers la fin des hydrocarbures huileux; il reste finalement un résidu charbonneux.

Il dissout la baryte caustique en grande quantité sans se colorer, à la température de l'ébullition; par le refroidissement il se sépare une combinaison cristallisée.

Soumis à la distillation, ces cristaux commencent par dégager de l'esprit-de-bois, puis fondent et développent une huile, en laissant un mélange de charbon et de carbonate de baryte. Leur composition est exprimée par la formule

$$C^2H^4O^2, BaO.$$

Il dissout de même les hydrates de potasse et de soude; ces dissolutions se colorent à l'air.

Si l'on fait tomber de l'esprit-de-bois goutte à goutte sur de la chaux potassée chauffée entre 200 et 250 degrés, celui-ci se convertit tout entier en formiate en dégageant de l'hydrogène. Si l'on élève trop la température, il se produit en même temps de l'oxalate. Ces réactions s'expliquent facilement au moyen des équations suivantes :

$$C^2H^4O^2 + KO, HO = C^2HO^3, KO + 4H,$$
$$2(C^2H^4O^2) + 2KO, HO = C^4O^6, 2KO + 8H.$$

L'esprit-de-bois pur se conserve sans altération au contact de l'air; en présence du noir de platine, il en absorbe rapidement l'oxygène à la manière de l'alcool et se change en acide formique. Cette transformation s'explique au moyen de l'équation

$$C^2H^4O^2 + 4O = C^2H^2O^4 + 2HO.$$

Cette opération s'exécute ainsi que nous l'avons dit § **1104** en parlant de la transformation de l'alcool en acide acétique.

Le chlore agit vivement sur l'esprit-de-bois; il se forme des composés nombreux examinés par M. Bouis, qui paraissent se rattacher à l'acétone.

Distillé sur du chlorure de chaux, l'esprit-de-bois donne du chloroforme. Un mélange d'esprit-de-bois, de potasse et de brome ou d'iode fournit également à la distillation du bromoforme ou de l'iodoforme.

L'acide azotique au maximum de concentration réagit avec une grande énergie sur l'esprit-de-bois; des vapeurs nitreuses se dégagent tandis qu'il passe à la distillation de l'acide formique et de l'azotate de méthyle qu'on peut condenser dans un récipient refroidi.

L'acide sulfurique concentré s'échauffe fortement dans son contact avec l'esprit-de-bois. Si pour 1 partie de ce liquide on emploie 3 ou 4 parties d'acide sulfurique, il se dégage un produit gazeux, qui, par sa composition et ses propriétés, se rapproche de l'éther ordinaire; c'est l'éther méthylique qui se produit, comme on voit, dans des circonstances toutes semblables à celles où nous avons vu se former l'éther vinique. Si pour 1 partie d'esprit-de-bois on emploie 8 à 10 parties d'acide sulfurique, on obtient un liquide huileux, pesant; c'est le sulfate de méthyle; il se dégage en même temps des gaz qui consistent en acide carbonique, acide sulfureux et oxyde de méthyle. Dans l'un ni l'autre de ces cas on ne voit apparaître l'hydrogène carboné C^2H^2, l'homologue du gaz oléfiant.

Enfin, l'acide sulfurique et l'esprit-de-bois sont-ils mêlés à froid, ils s'échauffent fortement par leur contact, et produisent un acide correspondant à l'acide sulfovinique dont la composition est représentée par la formule

$$2SO^3, C^2H^3O, HO,$$

et auquel, pour cette raison, on donne le nom d'*acide sulfométhylique*.

De nombreuses analyses exécutées sur l'esprit-de-bois conduisent pour la composition de ce produit à la formule

$$C^2H^4O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

ÉTHERS SIMPLES ET COMPOSÉS DE LA SÉRIE MÉTHYLIQUE.

OXYDE DE MÉTHYLE. Éq. = 575 ou 46.

§ 1158. Ce composé s'obtient en chauffant l'esprit-de-bois, soit avec de l'acide sulfurique concentré, soit avec un excès d'acide borique anhydre.

C'est un gaz incolore, doué d'une odeur éthérée et d'une saveur poivrée, qu'un froid de moins de 16 degrés ne liquéfie pas. L'eau en dissout environ trente-sept fois son volume à la température ordinaire, et en acquiert l'odeur et la saveur. L'alcool et l'éther en dissolvent une plus forte proportion. L'acide sulfurique concentré le dissout également en grande quantité; de l'eau ajoutée à ce mélange en sépare la majeure partie du gaz. L'acide sulfurique anhydre l'absorbe en abondance, s'y combine et donne naissance à du sulfate de méthyle.

L'analyse assigne à ce produit la composition

$$C^2H^3O = 2 \text{ vol.}$$

Ce gaz offre, avec l'alcool, un remarquable exemple d'isomérie. Si l'on double, en effet, la formule précédente, on obtient

$$C^4H^6O^2 = 4 \text{ vol.},$$

qui représente non-seulement la composition de l'alcool ordinaire, mais encore le même état de condensation; et cependant ces deux corps présentent d'énormes différences tant au point de vue de leurs caractères physiques que de leurs propriétés chimiques. J'aurai l'occasion de vous signaler dans les chapitres qui vont suivre des exemples d'isomérie plus curieux encore.

Le chlore agit vivement sur l'éther méthylique; les produits qui résultent de cette action varient suivant qu'on opère à la lumière diffuse ou qu'on fait intervenir la lumière solaire. On obtient ainsi

Point de départ.......	C^2H^3O	= 2 vol.,
A la lumière diffuse...	C^2HCl^2O	= 2 vol.,
A la lumière solaire...	C^2Cl^3O	= 4 vol.

Le produit final présente ce résultat remarquable, que l'éther méthylique en se perchlorurant se scinde de manière à occuper

un volume double. Peut-être se produit-il dans cette circonstance un dédoublement semblable à celui qu'on observe lorsqu'on soumet l'éther vinique perchloré à l'action de la chaleur.

La formation de l'oxyde de méthyle par l'action réciproque de l'acide sulfurique et de l'esprit-de-bois s'explique de la même manière que la formation de l'éther ordinaire par l'action réciproque de l'acide sulfurique et de l'alcool. Nous n'aurions donc qu'à répéter ici la théorie que je vous ai exposée § 1114.

FLUORURE DE MÉTHYLE. Éq. = 425 ou 34.

§ 1159. Lorsqu'on distille un mélange d'acide sulfurique, de fluorure de potassium et d'esprit-de-bois, on obtient un gaz incolore doué d'une odeur éthérée fort agréable, dont la densité est de 1,186. La composition de ce produit est représentée par la formule

$$C^2H^3, Fl = 4 \text{ vol. vap.}$$

CHLORURE DE MÉTHYLE. Éq. = 631,25 ou 50,5.

§ 1160. En substituant, dans l'expérience précédente, du sel marin au fluorure de potassium, il se développe un gaz qu'on peut facilement recueillir sur la cuve pneumatique en raison de sa faible solubilité dans l'eau. Ce liquide présente, en outre, l'avantage de retenir les impuretés que le gaz pourrait entraîner.

Ainsi préparé, c'est un gaz incolore, d'une odeur éthérée et d'une saveur sucrée. Sa densité est de 1,736. L'eau en dissout environ trois fois son volume; il s'enflamme par l'approche d'un corps en ignition et brûle avec une flamme bordée de vert. Sa composition est exprimée par la formule

$$C^2H^3Cl = 4 \text{ vol.}$$

Lorsqu'on le fait passer sur du phosphure de chaux à une température de 200 à 300 degrés, il donne naissance à plusieurs produits phosphorés observés par M. Paul Thenard. Le plus abondant est la triméthylphosphine, substance qui présente une composition analogue à celle du phosphure gazeux d'hydrogène et sur laquelle nous reviendrons dans un chapitre spécial.

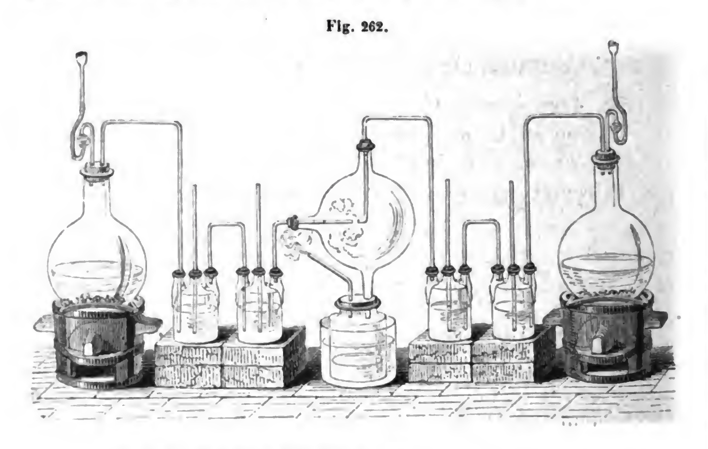
Le chlore l'attaque à la lumière diffuse, et mieux encore à la lumière solaire, en fournissant une série de produits dérivés par

substitution, qu'on peut représenter par les formules suivantes :

Chlorure de méthyle monochloré.......... $C^2H^2Cl^2 = 4$ v. vap.
Chlorure de méthyle bichloré; chloroforme.. $C^2H\ Cl^3 = 4$ v. vap.
Chlor. de méthyle trichloré; chlor. de carb. $C^2\ Cl^4 = 4$ v. vap.

Ces produits peuvent s'obtenir à l'aide de l'appareil employé pour la chloruration de l'éther chlorhydrique (*fig.* 262).

Fig. 262.



BROMURE DE MÉTHYLE. Éq. = 1187,5 ou 95.

§ 1161. En distillant un mélange de 50 parties de brome, de 100 parties d'esprit-de-bois purifié et de 7 parties de phosphore qu'on ajoute successivement par fragments, et dirigeant les vapeurs dans un récipient refroidi, on obtient un liquide très-pesant, qui constitue le bromure de méthyle. Pour le purifier, on le lave avec de l'eau à 0 degré légèrement alcalisée, on le sèche sur du chlorure de calcium, puis on le distille au bain-marie à une température de 25 à 30 degrés.

Ainsi préparé, le bromure de méthyle est un liquide incolore, bouillant à 13 degrés, dont la densité est de 1,664. La composition de ce produit est exprimée par la formule

$$C^2H^3Br = 4 \text{ vol. vap.}$$

En soumettant l'esprit-de-bois, l'alcool ou l'acétone, à l'action

simultanée du brome et de la potasse, on obtient un liquide très-pesant, d'une odeur éthérée et d'une saveur sucrée, qu'on désigne sous le nom de *bromoforme*, et dont la composition est représentée par la formule

$$C^2HBr^3 = 4 \text{ vol. vap.}$$

Ce produit se rattache, comme on le voit, au bromure de méthyle, dont il ne diffère qu'en ce que 2 équivalents d'hydrogène s'y trouvent remplacés par 2 équivalents de brome. Ce même produit peut s'obtenir également en distillant le bromal avec une dissolution de potasse, ou bien en faisant réagir le brome sur les citrates alcalins.

IODURE DE MÉTHYLE. Éq. = 1775 ou 142.

§ 1162. Ce composé s'obtient en soumettant à la distillation 1 partie de phosphore, 8 d'iode et 12 d'esprit-de-bois, et recueillant le produit dans un récipient refroidi. Le liquide condensé se compose d'esprit-de-bois et d'iodure de méthyle. On le purifie par des lavages à l'eau, une digestion sur le chlorure de calcium et une rectification au bain-marie.

L'iodure de méthyle est un liquide incolore, peu combustible, et répandant en brûlant d'abondantes vapeurs violettes d'iode. Sa densité est égale à 2,237 à 22 degrés. La densité de sa vapeur est de 4,883. Il entre en ébullition à 40 degrés.

Le chlore l'attaque, en chasse l'iode et le convertit en chlorure de méthyle.

Le zinc métallique l'attaque rapidement à la température de 150 degrés lorsqu'on chauffe le mélange au bain d'huile dans des tubes fermés à la lampe. Il se produit une substance des plus remarquables, découverte par M. Frankland, qui la désigne sous le nom de *zinc-méthyle;* on obtient en outre la formation du méthyle, du gaz des marais et du méthylène.

La production de ces différents composés peut s'exprimer au moyen des équations suivantes :

$$\underbrace{C^2H^3I}_{\text{Iodure de méthyle}} + 2Zn = \underbrace{C^2H^3Zn}_{\text{Zinc-methyle}} + ZnI,$$

$$2(C^2H^3I) + 2Zn = C^4H^6 + 2ZnI,$$

$$C^4H^6 = C^2H^2 + C^2H^4.$$

Il résulte d'expériences que j'ai faites conjointement avec M. Riche, que l'étain attaque rapidement l'iodure de méthyle dans des tubes scellés à la lampe. Il se forme un liquide qui ne tarde pas à se concréter en une masse de cristaux magnifiques. Ce produit n'est autre chose que l'iodure d'un radical que nous désignerons sous le nom de *stanméthyle* et sur lequel je reviendrai plus tard. Ce radical est exprimé par la formule

$$C^2H^3Sn.$$

Il forme différents composés qu'on peut représenter par les formules

Iodure de stanméthyle............	C^2H^3Sn, I,
Chlorure de stanméthyle..........	C^2H^3Sn, Cl,
Oxyde de stanméthyle............	C^2H^3Sn, O,
Sulfate de stanméthyle...........	C^2H^3Sn, O, SO^3,
Azotate de stanméthyle...........	C^2H^3Sn, O, AzO^5.

....

Le stanméthyle est en outre accompagné d'un second radical que je décrirai d'une manière détaillée dans un chapitre spécial.

Lorsqu'on expose au soleil un mélange d'iodure de méthyle et de mercure métallique, le volume de ce métal diminue d'une manière notable, et des cristaux blancs ne tardent pas à se déposer sur les parois du vase. Au bout d'une semaine, la liqueur se prend en une masse de paillettes qu'on purifie par des cristallisations dans l'éther. Ce produit, dont on doit la découverte à M. Frankland, est l'iodure d'un radical auquel il a donné le nom de *mercuro-méthyle*. Sa composition est exprimée par la formule

$$C^2H^3Hg.$$

Ce radical forme une série de combinaisons binaires et salines parfaitement définies.

Une dissolution alcoolique d'ammoniaque attaque rapidement l'iodure de méthyle à la température de 100 degrés. Il se forme, d'après les expériences de M. Hofmann, une série d'ammoniaques composées, sur lesquelles nous reviendrons quand nous nous occuperons de l'étude des bases organiques. La composition de l'io-

dure de méthyle est représentée par la formule

$$C^2H^3I = 4 \text{ vol. vap.}$$

§ 1163. A l'iodure de méthyle se rattache un composé désigné sous le nom d'*iodoforme* qui n'en diffère qu'en ce que 2 molécules d'hydrogène se trouvent remplacées par 2 molécules d'iode.

Ce produit s'obtient par l'action de l'iode et des alcalis caustiques ou carbonatés sur l'esprit-de-bois, l'alcool, l'éther, l'acétone, le sucre de canne, le glucose, la dextrine, etc. Les proportions les plus convenables pour la préparation de ce produit sont :

1 partie d'iode;
2 parties de carbonate de soude cristallisé;
1 partie d'alcool;
et 10 parties d'eau.

On commence par faire dissoudre le carbonate dans l'eau, puis on ajoute l'alcool, on chauffe le mélange à 60 ou 80 degrés, et l'on y projette l'iode par petites portions jusqu'à ce qu'il soit complétement dissous et que la liqueur soit décolorée. L'iodoforme apparaît vers la fin et le dépôt augmente à mesure que la liqueur se refroidit. On filtre alors la liqueur; on chauffe de nouveau l'eau mère à 80 degrés, et, après avoir fait dissoudre une proportion de carbonate de soude égale à la précédente et ajouté une nouvelle dose d'alcool, on fait passer un courant rapide de chlore, afin que par cette agitation continuelle l'iode, mis à nu, se mêle promptement au liquide. Lorsque l'opération est bien conduite, l'iode se trouvant en léger excès pendant toute sa durée, l'iodoforme se produit en abondance. Suivant M. Filhol, à qui l'on doit cette méthode, on peut substituer au carbonate de soude le borax ou le phosphate de soude, mais ces sels donnent de moins bons résultats.

La composition de l'iodoforme est exprimée par la formule

$$C^2HI^3.$$

Lorsqu'on distille ce corps avec du sublimé corrosif, il se dégage un liquide rouge foncé qu'une lessive de potasse décolore complétement. A l'état de pureté, c'est un liquide faiblement ambré qui

prend à l'air une teinte rose. Il a pour formule

$$C^2HCl^2I.$$

Le brome donne un composé semblable

$$C^2HBr^2I.$$

CYANURE DE MÉTHYLE. Éq. = 512,5 ou 41.

§ 1164. Ce composé s'obtient en soumettant à la distillation un mélange de sulfométhylate de potasse et de cyanure de potassium parfaitement desséchés. On l'obtient pareillement en distillant de l'acétamide avec de l'acide phosphorique anhydre.

C'est un liquide incolore, doué d'une odeur cyanhydrique et aromatique, bouillant à la température de 77 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 1,45. Une dissolution concentrée de potasse l'attaque vivement à la température de l'ébullition; de l'ammoniaque se dégage en abondance, et l'on obtient un acétate alcalin pour résidu. Cette réaction, analogue à celle que produit l'acide cyanhydrique, s'exprime au moyen de l'équation

$$C^4H^3Az + KO + 3HO = AzH^3 + C^4H^3O^3, KO.$$

La composition du cyanure de méthyle est exprimée par la formule

$$C^2Az, C^2H^3 = C^4H^3Az = 4 \text{ vol. vap.}$$

AZOTATE DE MÉTHYLE. Éq. = 962,5 ou 77.

§. 1165. Ce composé s'obtient en introduisant dans une cornue 50 grammes de nitre en poudre, auxquels on ajoute un mélange de 100 grammes d'acide sulfurique concentré et 50 grammes d'esprit-de-bois. La chaleur qui se développe est suffisante pour que la réaction puisse s'accomplir d'elle-même d'une manière complète. Le produit distillé lavé à l'eau, puis séché sur du chlorure de calcium, est finalement rectifié au bain-marie.

A l'état de pureté, c'est un liquide incolore, d'une odeur faible et éthérée. Sa densité est de 1,182. La densité de sa vapeur est de 2,640. Il bout à 66 degrés. Il est neutre, et brûle avec une flamme jaune. Sa vapeur détone avec violence quand on la chauffe au-

dessus de 150 degrés. Peu soluble dans l'eau, cet éther se dissout en forte proportion dans l'alcool et l'esprit-de-bois.

Une dissolution alcoolique de potasse le convertit en azotate de potasse et en esprit-de-bois.

La composition de l'azotate de méthyle est exprimée par la formule

$$AzO^5, C^2H^3O.$$

§ 1166. En traitant la brucine par de l'acide azotique de concentration moyenne, il se dégage un produit gazeux à la température ordinaire, condensable dans un mélange réfrigérant qui paraît être l'azotite de méthyle

$$AzO^3, C^2H^3O.$$

ACIDE MÉTHYLSULFUREUX ET MÉTHYLSULFITES.

§ 1167. Lorsqu'on fait agir l'acide azotique sur le bisulfure de méthyle, le sulfocyanure ou le mercaptan méthylique, on obtient un composé particulier qu'on désigne sous le nom d'acide *méthylsulfureux*.

C'est un liquide épais, incolore, inodore, qui ne se décompose qu'à une température supérieure à 130 degrés.

Cet acide est fort énergique, il forme des sels parfaitement déterminés et très-stables.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^2H^4S^2O^6 = 2SO^2, C^2H^3O, HO.$$

Les *méthylsulfites* sont solubles et cristallisables. La calcination les décompose en charbon, sulfure, oxyde de carbone et gaz fétides qui contiennent du soufre. Ces sels sont représentés par la formule générale

$$C^2H^3MS^2O^6 = 2SO^2, C^2H^3O, MO.$$

Le sel de potasse cristallise en fibres soyeuses.

Ce sel, fort soluble dans l'eau, même froide, est insoluble dans l'alcool anhydre.

Le sel de baryte se présente sous la forme de tables rhomboï-

dales transparentes, inaltérables à l'air : l'alcool absolu le précipite de sa dissolution aqueuse sous la forme de fines aiguilles.

Le sel de plomb cristallise en gros prismes rhomboïdaux, inaltérables à l'air, possédant tout à la fois un goût acide et la saveur sucrée des sels de plomb.

Le sel d'argent cristallise en feuillets minces, acides, doués d'une saveur métallique douceâtre, assez stables à la lumière. On peut porter leur dissolution à la température de l'ébullition sans les décomposer.

En traitant un méthylsulfite alcalin par l'oxychlorure de phosphore, on obtient un liquide limpide qui n'est autre que le *chlorure méthylsulfureux*, dont la composition est représentée par la formule

$$C^2H^2ClS^2O^4.$$

Ce liquide présente donc à l'égard de l'acide méthylsulfureux des relations analogues à celles que nous observerons plus tard entre le chlorure d'acétyle et l'acide acétique.

§ 1168. On obtient un acide méthylsulfureux trichloré qui ne diffère du précédent que par la substitution de 3 équivalents de chlore à 3 équivalents d'hydrogène en dissolvant dans la potasse le produit désigné fort improprement sous le nom de *sulfite de chlorure de carbone* dont nous avons signalé la formation § 392.

Cette substance, dont la composition est exprimée par la formule

$$C^2Cl^4S^2O^4,$$

éprouve en effet de la part d'une dissolution alcaline les modifications suivantes :

$$C^2Cl^4S^2O^4 + KO, HO = KCl + C^2HCl^3S^2O^6.$$

ACIDE SULFOMÉTHYLIQUE. Éq. = 1400 ou 112.

§ 1169. Ce composé s'obtient facilement en mélangeant 1 partie d'esprit-de-bois avec 2 parties d'acide sulfurique au maximum de concentration ; le mélange s'échauffe fortement et se prend quelquefois en une masse cristalline par l'évaporation spontanée. On l'obtient parfaitement pur en décomposant le sulfométhylate de baryte par une quantité calculée d'acide sulfurique.

Il prend encore naissance lorsqu'on abandonne une dissolution de sulfate de méthyle à l'évaporation spontanée.

Il se présente sous la forme d'aiguilles incolores qui se dissolvent facilement dans l'alcool et dans l'eau. Ce produit s'altère facilement.

Les *sulfométhylates* sont très-solubles. Ceux qui sont à base d'alcali donnent à la distillation beaucoup de sulfate de méthyle et laissent un sulfate alcalin pour résidu.

C'est ce qu'exprime l'équation

$$2(2SO^3, C^2H^3O, MO) = 2(SO^3, C^2H^3O) + 2SO^3, MO.$$

On comprend dès lors qu'en distillant un sulfométhylate avec d'autres sels on puisse obtenir plusieurs éthers composés par double décomposition.

La composition de l'acide sulfométhylique entièrement analogue à celle de l'acide sulfovinique est exprimée par le formule

$$C^2H^4S^2O^8 = 2SO^3, C^2H^3O, HO.$$

SULFATE DE MÉTHYLE. Éq. = 787,5 ou 63.

§ 1170. Ce composé s'obtient, soit par l'union directe de l'acide sulfurique anhydre et de l'oxyde de méthyle, soit par la distillation sèche des sulfométhylates.

Pour le préparer, MM. Dumas et Peligot conseillent de distiller 1 partie d'esprit-de-bois avec 8 ou 10 parties d'acide sulfurique fumant; bientôt il se condense dans le récipient un liquide oléagineux qu'on purifie par des lavages à l'eau, une digestion sur du chlorure de calcium, et finalement par une rectification sur de la baryte caustique.

Ainsi purifié, c'est une huile incolore, d'une odeur alliacée et d'une densité de 1,324 à 21 degrés. Il bout à 188 degrés.

L'eau froide le décompose lentement; l'eau bouillante le convertit rapidement en esprit-de-bois et acide sulfométhylique. La potasse et la soude le décomposent à chaud en donnant naissance à des sulfates et régénérant de l'esprit-de-bois.

Distillé avec des chlorures alcalins, il donne des sulfates et du chlorure de méthyle. Avec les sulfures on obtient un résultat analogue, il se produit ici du sulfure de méthyle. Distillé avec du for-

miate, de l'acétate ou du benzoate de potasse, il donne du sulfate de potasse et des formiate, acétate ou benzoate de méthyle.

Quand on dirige un courant de gaz ammoniac sec dans du sulfate de méthyle, ce corps s'échauffe et se convertit en une masse cristalline et molle qui consiste en un mélange de *sulfométhylane* et de sulfate de méthyle inaltéré.

L'ammoniaque liquide donne naissance à des résultats identiques. L'action est si vive dans ce dernier cas, qu'une portion du mélange est souvent projetée hors du vase avec une sorte d'explosion. Le liquide qui résulte de cette réaction, entièrement miscible à l'eau, fournit par l'évaporation de grosses tables limpides très-déliquescentes.

La composition du sulfométhylane est exprimée par la formule

$$C^2H^5AzS^2O^6 = S^2H^2AzO^5,\ C^2H^3O.$$

On peut dès lors considérer ce produit comme un éther composé formé par un acide amidé que nous désignerons sous le nom d'*acide sulfamique*.

La réaction s'explique au moyen de l'équation

$$2(SO^3,\ C^2H^3O) + AzH^3 = C^2H^4O^2 + C^2H^5AzS^2O^6.$$

La composition du sulfate de méthyle est représentée par la formule

$$SO^3,\ C^2H^3O.$$

BORATES ET SILICATES DE MÉTHYLE.

§ **1171**. On connaît deux combinaisons éthérées correspondantes aux deux éthers boriques. La première s'obtient en faisant passer jusqu'à refus du chlorure de bore dans de l'esprit-de-bois anhydre; le gaz est vivement absorbé, tandis qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique en abondance.

Le liquide se sépare bientôt en deux couches; on recueille la supérieure, puis on la rectifie au bain-marie.

Ce produit constitue une huile très-limpide, d'une densité de 0,955. La densité de sa vapeur est égale à 3,66. Il bout à 72 degrés. Son odeur pénétrante rappelle celle de l'esprit-de-bois.

Sa composition, analogue à celle de l'éther borique, est repré-

sentée par la formule

$$BoO^3, 3C^2H^3O.$$

Lorsqu'on chauffe dans une cornue parties égales en poids d'esprit-de-bois anhydre et d'acide borique vitreux, le mélange s'échauffe d'une manière notable et laisse un résidu solide qui diffère considérablement du précédent et par les propriétés et par la composition. Purifiée par des dissolutions dans l'éther et par l'évaporation, c'est une matière molle susceptible d'être étirée en fils; l'eau la décompose rapidement en régénérant de l'esprit-de-bois et de l'acide borique.

Sa composition est exprimée par la formule

$$2BoO^3, C^2H^3O.$$

§ 1172. Par la réaction du chlorure de silicium sur l'esprit-de-bois anhydre, il se produit des combinaisons éthérées qui correspondent aux éthers siliciques que nous avons décrits avec détails dans le chapitre précédent.

CYANATE DE MÉTHYLE. Éq. = 712,5 ou 57.

§ 1173. Le cyanate de méthyle, analogue au cyanate éthylique, se prépare en distillant le cyanate de potasse avec un méthylsulfate alcalin. Comme il se produit en même temps du cyanurate, on recourt à la distillation qui sépare le cyanate, celui-ci possédant une volatilité beaucoup plus grande.

Le cyanate de méthyle est un liquide très-volatil, dont l'odeur est irritante. L'ammoniaque le transforme immédiatement en *méthylurée*.

$$\underbrace{C^4H^3AzO^2}_{\text{Cyanate de méthyle}} + AzH^3 = \underbrace{C^4H^6Az^2O^2}_{\text{Méthylurée}}.$$

L'eau le dédouble instantanément en *diméthylurée* et acide carbonique.

$$\underbrace{2(C^4H^3AzO^2)}_{\text{Cyanate de méthyle}} + 2HO = \underbrace{C^6H^8Az^2O^2}_{\text{Diméthylurée}} + 2CO^2.$$

Sa composition est représentée par la formule

$$C^4H^3AzO^2 = C^2AzO, C^2H^3O.$$

CYANURATE DE MÉTHYLE. Éq. = 2137,5 ou 171.

§ 1174. Le cyanurate de méthyle s'obtient par le même procédé que l'éther cyanurique, en remplaçant le sulfovinate de potasse par le méthylsulfate de la même base. Il se présente sous la forme de petits prismes incolores fusibles vers 140 degrés, qui se volatilisent sans éprouver d'altération à 295 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 5,98.

La composition du cyanurate de méthyle est exprimée par la formule

$$C^{12}H^{9}Az^{3}O^{6} = C^{6}Az^{3}O^{3},\ 3C^{2}H^{3}O.$$

FORMIATE DE MÉTHYLE. Éq. = 750 ou 60.

§ 1175. Ce composé s'obtient en distillant un mélange de formiate de soude bien sec et de sulfate de méthyle; il reste pour résidu du sulfate de soude; le formiate de méthyle vient se condenser dans un récipient refroidi.

On le purifie en le séchant sur du chlorure de calcium, puis le rectifiant au bain-marie.

Le formiate de méthyle est un liquide incolore, très-fluide, plus léger que l'eau et très-volatil; il possède une odeur éthérée très-agréable, et bout vers 36 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 2,084. Les lessives alcalines le convertissent rapidement, à la température de l'ébullition, en formiate et esprit-de-bois.

Le chlore, en agissant sur ce composé, donne naissance à des produits variables suivant qu'on opère à la lumière diffuse ou sous l'influence de la radiation solaire directe. Dans ce dernier cas, le formiate de méthyle perd tout son hydrogène, qu'il échange contre une quantité de chlore équivalente.

La composition du formiate de méthyle est exprimée par la formule

$$C^{2}HO^{3},\ C^{2}H^{3}O = 4 \text{ vol. vap.}$$

ACÉTATE DE MÉTHYLE. Éq. = 925 ou 74.

§ 1176. Ce composé s'obtient facilement en distillant 2 parties d'esprit-de-bois avec 1 partie d'acide acétique cristallisable et 1 partie d'acide sulfurique concentré. Le produit condensé dans le

récipient est mis en digestion sur du chlorure de calcium fondu, réduit en poudre; en agitant à plusieurs reprises le mélange, il se forme deux couches dont la supérieure est de l'acétate de méthyle impur. Pour le purifier, on le distille d'abord sur de la chaux vive pour le dépouiller de l'acide sulfureux qu'il renferme toujours, puis sur du chlorure de calcium fondu pour le priver entièrement d'esprit-de-bois. Ce produit se rencontre quelquefois en quantité notable dans l'esprit-de-bois du commerce.

C'est un liquide incolore doué d'une odeur qui rappelle celle de l'éther acétique. Sa densité est de 0,919. La densité de sa vapeur est de 2,570. Les acides le décomposent rapidement, il en est de même des dissolutions alcalines, surtout à la température de l'ébullition ; il se forme un acétate et de l'esprit-de-bois. L'ammoniaque le change en acétamide. Le chlore, sous l'influence de la lumière, le transforme en une série de produits dérivés par substitution et donne finalemeut un composé parfaitement identique à celui qui prend naissance lorsqu'on épuise l'action du chlore au soleil sur son isomère, l'éther formique. Traité par l'ammoniaque, l'acétate de méthyle perchloré donne de la *chloracétamide*.

La composition de l'acétate de méthyle est représentée par la formule

$$C^4H^3O^3, C^2H^3O = 4 \text{ vol. vap.}$$

Il présente l'isomérie la plus complète avec le formiate d'éthyle.

BUTYRATE DE MÉTHYLE. Éq. = 1275 ou 102.

§ 1177. Ce composé s'obtient en soumettant à la distillation un mélange de 2 parties d'acide butyrique, 1 partie d'esprit-de-bois et 1 partie d'acide sulfurique concentré. Le mélange s'échauffe fortement, et bientôt il se sépare deux couches dont la supérieure constitue le butyrate de méthyle impur. Pour le purifier, on le lave avec une dissolution de carbonate de soude, on le dessèche sur du chlorure de calcium, puis on le distille.

Le butyrate de méthyle est un liquide incolore, très-fluide, inflammable, dont l'odeur aromatique rappelle celle des pommes de reinette; l'eau le dissout en très-faible proportion ; l'alcool, l'éther et l'esprit-de-bois le dissolvent en quantités considérables. Il bout à 102 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 3,52.

La composition du butyrate de méthyle est exprimée par la formule

$$C^8H^7O^3, C^2H^3O = 4 \text{ vol. vap.}$$

VALÉRATE DE MÉTHYLE. Éq. = 1450 ou 116.

§ 1178. Ce composé s'obtient en soumettant à la distillation un mélange de 4 parties de valérate de soude avec 4 parties d'esprit-de-bois et 3 parties d'acide sulfurique concentré; le produit de la distillation est agité avec un lait de chaux; on le fait digérer sur du chlorure de calcium, puis on le distille en recueillant à part ce qui distille entre 114 et 116 degrés.

Le valérate de méthyle est une huile incolore, d'une densité de 0,887 à 15 degrés, dont l'odeur forte rappelle à la fois celle de l'esprit-de-bois et de la valériane.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{10}H^9O^3, C^2H^3O = 4 \text{ vol. vap.}$$

CAPROATE DE MÉTHYLE. Éq. = 1625 ou 130.

§ 1179. Si l'on dissout 2 parties d'acide caproïque dans 2 parties d'esprit-de-bois, qu'on ajoute au mélange 1 partie d'acide sulfurique concentré, puis qu'on chauffe légèrement, il se sépare une matière huileuse qui constitue le caproate de méthyle impur. Pour le purifier, on le lave à l'eau, on le sèche sur du chlorure de calcium, puis on le distille.

Le caproate de méthyle est une huile incolore, dont la densité est de 0,898 à 18 degrés; la densité de sa vapeur est égale à 4,623. Il bout à 150 degrés.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{12}H^{11}O^3, C^2H^3O = 4 \text{ vol. vap.}$$

CAPRYLATE DE MÉTHYLE. Éq. = 1975 ou 158.

§ 1180. Ce composé se prépare en dissolvant 2 parties d'acide caprylique dans 2 parties d'esprit-de-bois, y ajoutant 1 partie d'acide sulfurique concentré et chauffant légèrement; bientôt le caprylate de méthyle se sépare sous la forme d'un liquide huileux

qu'on lave avec de l'eau légèrement alcalisée ; on le sèche ensuite sur du chlorure de calcium, puis on le distille.

C'est une huile incolore et très-limpide, douée d'une odeur aromatique agréable. Sa densité à l'état liquide est de 0,882 ; à l'état de vapeur, elle est de 5,45. Il bout vers 196 degrés.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{16}H^{15}O^{3}, C^{2}H^{3}O = 4 \text{ vol. vap.}$$

§ 1181. Les différents acides du groupe formique placés dans les mêmes circonstances que les précédents donnent une série de composés qui présentent avec eux les ressemblances les plus parfaites et dont il serait superflu de donner ici la description.

BENZOATE DE MÉTHYLE. Éq. = 1700 ou 136.

§ 1182. Ce composé s'obtient en distillant un mélange de 2 parties d'acide benzoïque, 2 parties d'acide sulfurique et 1 partie d'esprit-de-bois. Le produit recueilli dans le récipient est traité par de l'eau légèrement alcalisée, séché sur du chlorure de calcium, puis soumis à la rectification. On peut l'obtenir également en distillant un mélange de sulfate de méthyle avec un benzoate alcalin. On le prépare enfin en faisant réagir du chlorure de benzoïle sur l'alcool méthylique.

A l'état de pureté, c'est un liquide incolore, mobile, doué d'une odeur aromatique agréable. Insoluble dans l'eau, il se dissout avec facilité dans l'alcool, l'esprit-de-bois et l'éther. Il bout à 198 degrés. Sa densité est de 1,10 à la température de 17 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 4,72. Il absorbe le chlore, surtout à l'aide de la chaleur, en donnant une forte proportion de chlorure de benzoïle.

Sa vapeur se décompose au rouge sombre en présence de la chaux vive; il se forme différents produits, au nombre desquels figure la benzine.

Une dissolution concentrée de potasse ou de soude l'altère rapidement à la température de l'ébullition ; il se dégage de l'esprit-de-bois, tandis qu'on obtient un benzoate alcalin pour résidu.

L'ammoniaque le transforme en benzamide avec régénération d'esprit-de-bois.

La composition du benzoate de méthyle est exprimée par la formule

$$C^{16}H^{8}O^{4} = C^{14}H^{5}O^{3}C^{2}H^{3}O = 4 \text{ vol. vap.}$$

SALICYLATE DE MÉTHYLE. Éq. = 1900 ou 152.

§ 1183. Cet éther forme la plus grande partie d'une huile essentielle, désignée dans le commerce sous le nom d'*huile de Wintergreen,* qu'on retire, par la distillation avec de l'eau, des fleurs d'une bruyère qui croît en abondance à la Nouvelle-Jersey, le *Gaulteria procumbens*. Cette essence renferme un carbure d'hydrogène huileux, isomère de l'essence de térébenthine, qu'on en sépare facilement par la rectification. A cet effet, on distille l'huile brute du commerce jusqu'à ce que son point d'ébullition se fixe à 222 degrés.

On peut obtenir artificiellement le salicylate de méthyle en distillant un mélange de 2 parties d'acide salicylique cristallisé, 2 parties d'esprit-de-bois et 1 partie d'acide sulfurique concentré, ou bien encore en faisant agir le chlorure de salicyle sur l'esprit-de-bois anhydre.

Le salicylate de méthyle naturel ou artificiel jouit de propriétés identiques : c'est un liquide incolore, d'une odeur forte et suave tout à la fois. Sa densité est de 1,18 à 10 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 5,42. Il bout à 222 degrés. Peu soluble dans l'eau, il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

Sa solution aqueuse prend une teinte violette très-riche par l'addition d'un sel de sesquioxyde de fer.

Agité à froid avec une lessive concentrée de potasse ou de soude, il se prend en une masse cristallisée que l'eau dissout facilement; un acide minéral ajouté à la liqueur en précipite le salicylate de méthyle intact, à moins que la température ne se soit élevée, ce qui ne manque pas d'arriver si l'on opère à la fois sur de trop grandes quantités de matière. Si l'on fait bouillir le salicylate de méthyle avec la dissolution alcaline, il se dédouble immédiatement en alcool et en acide salicylique.

Distillé avec un excès de baryte anhydre, il se dédouble en acide carbonique et en phénate de méthyle ou anisol, composé qu'on obtient en plaçant dans les mêmes circonstances l'acide anisique, isomère du salicylate de méthyle et qui dérive de l'essence d'anis

par l'action de substances oxydantes. Cette réaction s'exprime au moyen de l'équation

$$C^{16}H^{8}O^{6} + 2\,BaO = 2\,(CO^{2},\ BaO) + C^{14}H^{8}O^{2}.$$

Le chlore et le brome agissent avec énergie sur le salicylate de méthyle et donnent naissance à de beaux produits cristallisés dérivés par substitution. L'iode se dissout dans le salicylate de méthyle sans réagir sur lui.

L'acide nitrique fumant le convertit en nitrosalicylate de méthyle. Employé en excès et à chaud, l'acide azotique le convertit en acide picrique.

Le perchlorure de phosphore l'attaque vivement en donnant de l'acide chlorhydrique, du chlorure de méthyle, de l'oxychlorure de phosphore et du chlorure de salicyle.

Une dissolution aqueuse d'ammoniaque le dissout à la longue et le transforme en alcool et en *salicylamide*.

La composition du salicylate de méthyle est représentée par la formule

$$C^{16}H^{8}O^{6} = 4 \text{ vol. vap.}$$

Ce composé présente l'isomérie la plus parfaite avec l'acide anisique, produit obtenu par l'action de l'acide azotique affaibli sur l'essence d'anis.

Nous avons en effet ici deux corps possédant non-seulement la même composition, mais un équivalent identique, doués de propriétés essentiellement différentes présentant une constitution moléculaire entièrement différente et se transformant, sous l'influence d'un même réactif, en un produit unique.

OXALATE DE MÉTHYLE. Éq. = 1475 ou 118.

§ 1184. Ce composé s'obtient en distillant un mélange à parties égales d'acide sulfurique concentré, d'esprit-de-bois et d'acide oxalique cristallisé. Le produit, qui se condense dans le récipient, se prend en une masse de cristaux blancs, qu'on purifie en les exprimant entre des doubles de papier buvard et les distillant ensuite.

Cet éther, qui se présente sous la forme de magnifiques cristaux blancs, lorsqu'on l'obtient par l'évaporation spontanée d'une dissolution alcoolique, fond à 51 degrés et bout à 161.

L'eau, l'alcool, l'esprit-de-bois et l'éther le dissolvent facilement. Le premier de ces liquides l'altère lentement à froid, rapidement à la température de l'ébullition; il se régénère, par la fixation de 2 molécules d'eau, de l'acide oxalique et de l'alcool méthylique.

Il absorbe le gaz ammoniac sec en abondance et se transforme en une belle matière blanche cristallisée, qui correspond à l'éther oxamique formé dans les mêmes circonstances par l'action réciproque de l'éther oxalique et du gaz ammoniac : c'est l'*éther méthyloxamique*.

Une dissolution alcoolique d'ammoniaque se comporte de la même manière. Avec l'ammoniaque aqueuse on obtient de l'esprit-de-bois et de l'oxamide.

La composition de l'oxalate de méthyle est représentée par la formule

$$C^4O^6, 2C^2H^3O.$$

CHLOROCARBONATE DE MÉTHYLE. Éq. = 1181,2 ou 94,5.

§ 1185. Cet éther se produit dans des circonstances analogues à celles que nous avons décrites dans la production du composé correspondant dans la série alcoolique. En effet, l'esprit-de-bois et le gaz chlorocarbonique réagissent énergiquement l'un sur l'autre. En reprenant le produit de la réaction par l'eau, il se sépare un liquide huileux, pesant, que l'on purifie par des lavages à l'eau, une digestion sur le chlorure de calcium et la rectification sur du massicot. C'est un liquide incolore d'une odeur suffocante. Une dissolution aqueuse d'ammoniaque le décompose en donnant de l'esprit-de-bois et une matière cristallisée déliquescente qui n'est autre chose que l'*éther méthylcarbamique* ou *uréthylane*.

La composition du chlorocarbonate de méthyle est exprimée par la formule

$$C^2ClO^3, C^2H^3O.$$

C'est, comme on voit, du formiate de méthyle, dans lequel l'hydrogène de l'acide formique aurait été remplacé par du chlore.

§ 1186. L'histoire des composés méthyliques, que je ne poursuivrai pas plus loin, établit, je crois, d'une manière suffisante, les liens de parenté qui rattachent ce corps à l'alcool.

Je vais passer maintenant en revue, mais très-sommairement cette fois, les différents termes qui constituent ce groupe important.

ALCOOL PROPYLIQUE. Éq. = 750 ou 60.

§ 1187. On rencontre dans les résidus des esprits de marc une substance volatile, soluble dans l'eau, très-limpide, et douée d'une odeur agréable de fruits. Cette substance donne, ainsi que l'a constaté M. Chancel, à qui l'on en doit la découverte, par son contact avec les réactifs, des produits qui sont entièrement semblables à ceux qui dérivent de l'alcool ordinaire. Comme on ne peut se procurer ce produit qu'en quantités très-faibles, on ne connaît jusqu'à présent qu'un très-petit nombre d'éthers appartenant à cette série; on a néanmoins obtenu des résultats assez nets pour admettre son existence comme composé distinct; c'est ainsi qu'en le traitant par l'acide sulfurique concentré, on a pu en dégager un gaz analogue au gaz oléfiant et qui jouit de toutes les propriétés du propylène. Ce même acide sulfurique s'échauffe lorsqu'on le mêle avec ce liquide, engendrant ainsi par simple mélange un produit entièrement comparable à l'acide sulfovinique.

M. Berthelot a reproduit récemment l'alcool propylique à l'aide du propylène, en dirigeant un courant de ce gaz à travers de l'acide sulfurique concentré. Le propylène est absorbé d'une manière rapide avec dégagement de chaleur; étend-on l'acide d'eau, puis distille-t-on la liqueur avec du carbonate de potasse, on obtient un liquide doué d'une odeur spiritueuse et de toutes les propriétés que M. Chancel signale dans le produit retiré des eaux-de-vie de marc.

Chauffé avec de l'acide sulfurique et du sable, il se décompose en donnant du propylène en abondance; distillé avec un mélange d'acide sulfurique et d'acides acétique, butyrique ou benzoïque, il donne naissance à des acétate, butyrate et benzoate de propyle. Traité par l'acide chlorhydrique, il donne, à la manière de l'alcool, du chlorure de propyle.

Le liquide retiré des résidus de l'eau-de-vie de marc et celui qu'on obtient directement à l'aide du propylène, qui se confondent par toutes leurs propriétés, possèdent donc tous les caractères d'un alcool homologue de l'alcool ordinaire; c'est pour cette raison qu'on l'a désigné sous le nom d'*alcool propylique*.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^6H^8O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

Les différents éthers dérivés de cette série peuvent se représenter au moyen des formules suivantes :

Chlorure de propyle.........	C^6H^7Cl,
Acétate de propyle..........	$C^6H^7O, C^4H^3O^3$,
Butyrate de propyle.........	$C^6H^7O, C^8H^7O^3$,
Benzoate de propyle.........	$C^6H^7O, C^{14}H^5O^3$,
Acide sulfopropylique........	$C^6H^7O, 2SO^3HO$,
Sulfopropylate de baryte.....	$C^6H^7O, 2SO^3BaO + 2HO$,
Acide propionique...........	$C^6H^5O^3$, HO.

ALCOOL BUTYLIQUE. Éq. = 925 ou 74.

§ 1188. Cet alcool, dont l'existence a été signalée par M. Wurtz, se rencontre en quantité plus ou moins notable dans les alcools bruts provenant de la fermentation des mélasses de betterave. En rectifiant cet alcool, on obtient, vers la fin de la distillation, des huiles qui forment l'une des sources les plus abondantes de l'alcool amylique. Lorsqu'on soumet l'huile brute à la rectification, on observe que pour la plupart des échantillons, lorsque le point d'ébullition a dépassé 100 degrés, il s'élève assez uniformément jusqu'à 132 degrés; pour d'autres, au contraire, on remarque qu'il reste quelque temps stationnaire entre 108 et 114 degrés. Toutes les fois qu'une de ces huiles brutes présente la particularité que nous venons de signaler, on peut être assuré qu'elle renferme une certaine quantité d'alcool butylique.

Pour isoler l'alcool butylique, on soumet l'huile brute à des distillations fractionnées, en mettant à part tout ce qui distille entre 105 et 115 degrés. Pour purifier ce produit, on commence par le faire bouillir pendant au moins quarante-huit heures avec une solution concentrée de potasse caustique.

Au bout de ce temps, on distille le mélange et l'on recueille de l'alcool butylique impur. On le met alors en contact avec la moitié de son poids de chaux vive qui le déshydrate ; on le distille enfin et on le soumet à de nouvelles rectifications dans lesquelles on ne recueille que ce qui passe de 108 à 110 degrés.

A l'état de pureté, l'alcool butylique est un liquide incolore et très-fluide. Son odeur rappelle celle de l'alcool amylique, cependant elle est moins pénétrante et plus vineuse. Il bout à 109 degrés; sa densité est de 0,803 à 18 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 2,565.

L'alcool butylique s'enflamme à l'approche d'un corps en ignition et brûle avec une flamme très-éclairante. Il se dissout dans environ dix fois son poids d'eau à la température ordinaire. Lorsqu'on ajoute à cette solution du chlorure de calcium, du sel marin ou toute autre substance soluble dans l'eau, l'alcool s'en sépare de nouveau et forme à la surface du liquide une couche huileuse. Il dissout le chlorure de calcium et forme avec ce sel une combinaison cristallisable.

Le potassium et le sodium agissent vivement sur l'alcool butylique à l'aide d'une douce chaleur; de l'hydrogène se dégage en abondance, et l'on obtient des produits cristallisés qui ne diffèrent de l'alcool butylique que par la substitution de 1 équivalent de potassium ou de sodium à 1 équivalent d'hydrogène. La formation de ces produits peut s'expliquer au moyen des équations suivantes :

$$C^8H^{10}O^2 + K = H + C^8H^9KO^2,$$
$$C^8H^{10}O^2 + Na = H + C^8H^9NaO^2.$$

La chaux potassée, chauffée à 250 degrés avec de l'alcool butylique, produit un dégagement abondant d'hydrogène; il se forme en même temps une quantité proportionnelle de butyrate de potasse. Cette réaction est analogue à celle que fournissent les alcools vinique et méthylique, ainsi que les alcools d'un degré supérieur à l'alcool butylique.

L'acide sulfurique réagit très-vivement sur l'alcool butylique; si l'on ajoute l'acide par petites portions, en ayant soin d'éviter l'échauffement de la liqueur, on obtient un composé qui correspond par sa composition et par ses propriétés à l'acide sulfovinique, et que, pour cette raison, nous désignerons sous le nom d'*acide sulfobutylique*. Ce composé forme avec les bases des sels cristallisables qui présentent les analogies les plus frappantes avec les sulfovinates.

Si l'on n'a pas opéré le mélange d'acide sulfurique et d'alcool butylique avec les précautions que nous venons d'indiquer, le mé-



lange s'échauffe beaucoup, se colore, et la chaleur produite par la réaction est assez intense pour qu'il se dégage de l'acide sulfureux et qu'il se forme des hydrogènes carbonés par la déshydratation complète de l'alcool butylique. Ces carbures d'hydrogène forment, au bout de quelque temps, une couche incolore et limpide à la surface du liquide visqueux et coloré.

Il est facile de les recueillir avec une pipette; l'analyse démontre qu'ils renferment le charbon et l'hydrogène dans les rapports d'équivalent à équivalent; ce sont probablement des polymères du butène $C^8 H^8$.

Le chlorure de zinc se dissout en proportions considérables dans l'alcool butylique en donnant une liqueur sirupeuse. Si l'on chauffe cet alcool en présence d'un excès de chlorure, il se dégage des produits gazeux et liquides : les gaz sont un mélange de butène et d'hydrure de butyle; les produits liquides constituent différents hydrogènes carbonés.

§ 1189. Le perchlorure de phosphore agit très-énergiquement sur l'alcool butylique; il se dégage tout à la fois du chloroxyde de phosphore et du chlorure de butyle. Le produit brut étant soumis à une nouvelle rectification, en ne recueillant que ce qui passe au-dessous de 100 degrés et lavant ce dernier produit avec de l'eau, on obtient un liquide doué d'une odeur éthérée qui constitue le chlorure de butyle. Ce même produit peut également s'obtenir par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'alcool butylique.

Le bromure et l'iodure de phosphore se comportent à l'égard de l'alcool butylique de la même manière que le chlorure; on obtient ainsi du bromure et de l'iodure de butyle.

Le chlorure de butyle, en réagissant sur des dissolutions alcooliques de monosulfure de potassium et de sulfhydrate de sulfure, donne dans le premier cas du chlorure de potassium et du *sulfure de butyle,* et dans le second du chlorure de potassium et du *mercaptan butylique*.

§ 1190. Au moyen de l'action de l'iodure de butyle sur les sels d'argent, M. Wurtz, à qui l'on doit la découverte de ces intéressants produits, s'est procuré un très-grand nombre d'éthers composés dont nous ne décrirons ici ni la préparation ni les propriétés, et que nous nous contenterons de résumer sous forme de tableau.

L'iodure de butyle agit rapidement à 100 degrés sur une dissolu-

tion alcoolique d'ammoniaque en opérant en vase clos. De même qu'avec l'iodure d'éthyle on obtient une série d'ammoniaques composées.

Les différents éthers appartenant à cette série peuvent se représenter au moyen des formules suivantes :

Alcool butylique......	$C^8H^{10}O^2$	= 4 vol. vap.
Éther butylique.......	$C^{16}H^{20}O^2$	= 4 vol. vap.
Chlorure de butyle....	C^8H^9Cl	= 4 vol. vap.
Bromure de butyle....	C^8H^9Br	= 4 vol. vap.
Iodure de butyle......	C^8H^9I	= 4 vol. vap.
Cyanure de butyle....	C^8H^9Cy	= 4 vol. vap.
Acétate de butyle.....	$C^8H^9O, C^4H^3O^3$	= 4 vol. vap.
Butyrate de butyle....	$C^8H^9O, C^8H^7O^3$	= 4 vol. vap.
Acide sulfobutylique...	$C^8H^9O, 2SO^3, HO$	»

HUILE DE POMMES DE TERRE, OU ALCOOL AMYLIQUE. Éq. = 1100 ou 88.

§ 1191. Dans la fermentation du sucre opérée sur une grande échelle, il se forme différentes substances jouissant de propriétés analogues à l'alcool du vin, parmi lesquelles figure plus particulièrement un liquide oléagineux auquel on donne le nom d'*alcool amylique*.

Ce composé s'extrait principalement des eaux-de-vie de pommes de terre, de betteraves ou de marc de raisin, en soumettant ces produits à la distillation et recueillant à part les dernières portions alors qu'elles commencent à passer laiteuses. Dans ce cas, l'alcool amylique est encore très-impur, il renferme de l'eau et de l'alcool ordinaire, et, dans certaines circonstances, d'autres alcools de composition plus simple dont nous avons parlé précédemment. Pour l'en débarrasser, on l'agite à plusieurs reprises avec de l'eau, on décante l'huile surnageante, on la dessèche sur du chlorure de calcium, puis on la rectifie en ne recueillant le produit que lorsque le thermomètre marque 132 degrés.

§ 1192. Ainsi purifié, l'alcool amylique est une huile volatile incolore, très-fluide, d'une saveur âcre et brûlante et d'une odeur particulière tout à fait caractéristique, qui provoque fortement la toux. Ses vapeurs agissent plus vivement encore sur les organes

respiratoires. Il s'enflamme par l'approche d'un corps en ignition et brûle avec une flamme d'un bleu très-pur. Sa densité est de 0,818 à 15 degrés; la densité de sa vapeur est égale à 3,147. Il bout régulièrement à la température de 132 degrés.

Lorsqu'on fait passer sa vapeur à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, celle-ci se décompose en donnant divers carbures d'hydrogène au nombre desquels figure l'amylène.

Conservé dans des flacons mal bouchés, il en attire lentement l'oxygène et se change graduellement en acide valérianique. Cette transformation beaucoup plus rapide lorsqu'on fait intervenir le noir de platine est entièrement comparable à celle de l'alcool en acide acétique.

Le chlore attaque vivement l'alcool amylique en donnant naissance à des produits qui ont été peu étudiés; il en est de même du brome.

Le perchlorure de phosphore agit très-énergiquement sur l'alcool amylique, il se produit du *chlorure d'amyle* et du chloroxyde de phosphore, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$PhCl^5 + C^{10}H^{12}O^2 = PhCl^3O^2 + ClH + C^{10}H^{11}Cl.$$

Le protochlorure de phosphore, en agissant sur ce produit, donne du phosphite d'amyle, du chlorure d'amyle et de l'acide chlorhydrique.

Le chlorure d'amyle prend également naissance dans l'action réciproque de l'acide chlorhydrique et de l'alcool amylique. C'est un liquide incolore, doué d'une odeur aromatique. Insoluble dans l'eau, ce produit se dissout facilement dans l'alcool et l'éther. Il bout à la température de 102 degrés.

Le bromure et l'iodure de phosphore se comportent d'une manière analogue et donnent du bromure et de l'iodure d'amyle. Le premier bout à la température de 120 degrés, le second à la température de 146 degrés.

L'acide sulfurique concentré dissout aisément l'alcool amylique en développant de la chaleur et se colorant en rouge brun. Si les matières sont employées en proportions convenables, l'addition de l'eau ne sépare de la liqueur aucune matière huileuse; celle-ci, saturée par du carbonate de baryte, donne un sel qui cristallise sous la forme d'écailles nacrées dont la composition est analogue à

celle du sulfovinate de baryte, et qu'on désigne pour cette raison sous le nom de *sulfamylate de baryte*. Ce sel, décomposé par une quantité convenable d'acide sulfurique, met en liberté l'*acide sulfamylique*, qui, par son union avec les bases, forme des sels définis et cristallisables, dont la composition est exprimée par la formule générale

$$2SO^3, C^{10}H^{11}O, MO.$$

Si l'on fait agir à chaud l'acide sulfurique concentré sur l'alcool amylique, il se dégage de l'acide sulfureux, en même temps qu'il passe à la distillation une huile très-complexe renfermant de l'oxyde d'amyle, de l'amylène et différents autres carbures d'hydrogène polymériques.

L'acide phosphorique anhydre donne naissance, par sa réaction sur l'alcool amylique, à des produits analogues.

L'acide chlorhydrique concentré dissout l'alcool amylique et le transforme, sous l'influence de la chaleur, en chlorure d'amyle.

L'acide azotique, suivant sa concentration et la température du mélange, donne des substances de nature très-variable; c'est ainsi qu'on obtient du nitrite ou du nitrate d'amyle, de l'acide valérianique, du valérianate d'amyle, de l'hydrure de valérile, etc.

Les acides oxalique, tartrique, citrique, chauffés en vase clos avec de l'alcool amylique, s'éthérifient.

Chauffé avec de la chaux potassée à une température de 220 degrés, l'alcool amylique se convertit tout entier en acide valérianique; il se dégage en même temps de l'hydrogène. C'est ce dont il est facile de se rendre compte au moyen de l'équation suivante :

$$C^{10}H^{12}O^2 + KO, HO = C^{10}H^9O^3, KO + 4H.$$

Le potassium réagit vivement sur l'alcool amylique à l'aide d'une douce chaleur; il se dégage de l'hydrogène, et l'on obtient une combinaison cristallisée qui ne diffère de l'alcool amylique lui-même, qu'en ce que 1 équivalent d'hydrogène se trouve remplacé par 1 équivalent de potassium. Le sodium se comporte exactement de la même manière.

La réaction s'explique au moyen de l'équation

$$C^{10}H^{12}O^2 + K = C^{10}H^{11}O^2 + H.$$

Un mélange d'acide sulfurique, d'alcool amylique et d'acétate, de

butyrate, de benzoate de potasse, fournit à la distillation des acétate, butyrate, benzoate d'amyle, qu'on purifie par des procédés analogues à ceux que nous avons indiqués pour leurs homologues de la série vinique.

§ 1193. On voit que par l'action des différents réactifs sur l'alcool amylique on peut se procurer une série de composés présentant les analogies les plus manifestes avec ceux qui résultent de l'action réciproque des mêmes substances et de l'alcool ordinaire. Nous n'entrerons ici dans aucun détail relativement au mode de préparation et à la description des propriétés de ces différents produits, car nous n'aurions qu'à répéter en quelque sorte ce que nous avons dit à l'égard des nombreux dérivés de l'alcool et de l'esprit-de-bois; je me contenterai de résumer dans le tableau suivant les principaux dérivés de la série amylique que nous avons décrits, M. Balard et moi, dans des Mémoires spéciaux, en mettant en regard les formules qui en représentent la composition :

	Equivalent.	Point d'ébullit.
Alcool amylique......	$C^{10}H^{12}O^2$	= 4 vol. vap. à 132°
Oxyde d'amyle.......	$C^{20}H^{22}O^2$	= 4 vol. vap. à 176°
Chlorure d'amyle.....	$C^{10}H^{11}Cl$	= 4 vol. vap. à 100°
Bromure d'amyle.....	$C^{10}H^{11}Br$	= 4 vol. vap. à 120°
Iodure d'amyle.......	$C^{10}H^{11}I$	= 4 vol. vap. à 146°
Sulfure d'amyle.......	$C^{20}H^{22}S^2$	= 4 vol. vap. à 216°
Mercaptan amylique...	$C^{10}H^{12}S^2$	= 4 vol. vap. à 125°
Azotite d'amyle.......	$C^{10}H^{11}O, AzO^3$	= 4 vol. vap. à 92°
Azotate d'amyle......	$C^{10}H^{11}O, AzO^5$	= 4 vol. vap. à 148°
Borate d'amyle.......	$3C^{10}H^{11}O, BoO^3$	= 4 vol. vap. à 272°
Acétate d'amyle......	$C^{10}H^{11}O, C^4H^3O^3$	= 4 vol. vap. à 128°
Butyrate d'amyle....	$C^{10}H^{11}O, C^8H^7O^3$	= 4 vol. vap. à 166°
Valérate d'amyle......	$C^{10}H^{11}O, C^{10}H^9O^3$	= 4 vol. vap. à 196°
Caproate d'amyle.....	$C^{10}H^{11}O, C^{12}H^{11}O^3$	= 4 vol. vap. à 211°
Oxalate d'amyle......	$C^{20}H^{22}O^2, C^4O^6$	= 4 vol. vap. à 260°
Acide sulfamylique....	$C^{10}H^{11}O, 2SO^3, HO$	»
Sulfo-amylates........	$C^{10}H^{11}O, 2SO^3MO$	»
Ac. amylphosphoreux..	$(C^{10}H^{11}O, 2HO)PhO^3$	»
Acide xantamylique...	$C^{10}H^{11}O, 2CS^2, HO$	»
Xanthamylates.......	$C^{10}H^{11}O, 2CS^2MO$	»

ALCOOL CAPRYLIQUE. Éq. = 1625 ou 130.

§ **1194.** Cette substance, dont on doit la découverte à M. Bouis, se produit par l'action d'une lessive concentrée de potasse sur l'huile de ricin; elle résulte de la décomposition de l'acide ricinoléique, qui, combiné avec la glycérine, constitue la partie principale de cette huile.

Lorsqu'on soumet le mélange à l'action de la chaleur dans une cornue de verre, il se dégage un gaz qui est de l'hydrogène pur; il se condense dans le récipient une huile volatile qui est l'*alcool caprylique*, tandis qu'il reste pour résidu dans la cornue du sébate de potasse. L'équation suivante rend parfaitement compte de cette réaction :

$$\underbrace{C^{36}H^{34}O^{6}}_{\text{Acide ricinoléique.}} + 2(KO, HO) = \underbrace{C^{20}H^{16}O^{6}, 2KO}_{\text{Sébate de potasse.}} + \underbrace{C^{16}H^{18}O^{2}}_{\text{Alcool caprylique.}} + 2H.$$

Si la température s'élève davantage, il se dégage une plus forte proportion d'hydrogène, et l'on obtient dans ce cas de l'aldéhyde caprylique : c'est ce qui explique les divergences obtenues par les divers expérimentateurs, relativement à la composition et aux propriétés de cette substance.

A l'état de pureté, l'alcoool caprylique est un liquide incolore, oléagineux, présentant les caractères des huiles essentielles, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Son odeur est aromatique et agréable; sa densité est de 0,823 à 19 degrés; la densité de sa vapeur est égale à 4,50. Il bout régulièrement à 184 degrés; il brûle avec une flamme blanche très-éclairante. L'alcool caprylique jaunit par son exposition à l'air et s'acidifie; la présence du noir de platine rend cette oxydation plus active.

Le chlorure de calcium se dissout dans l'alcool caprylique, et fournit de très-beaux cristaux que la chaleur ou l'eau décomposent en régénérant le chlorure de calcium et l'alcool.

Le chlorure de zinc fondu se dissout en grande abondance dans l'alcool caprylique à l'aide d'une douce chaleur. Sous l'influence d'une plus forte température, il se dégage une huile volatile très-limpide, formée presque exclusivement de caprylène.

L'acide sulfurique concentré dissout à froid l'alcool caprylique

en se colorant en rouge. Il se produit dans cette circonstance un acide correspondant à l'acide sulfovinique. Celui-ci, neutralisé par les carbonates de chaux, de baryte ou de plomb, donne naissance à des composés qui cristallisent avec la plus grande facilité.

Lorsqu'on applique la chaleur au mélange d'acide sulfurique et d'alcool caprylique, il se produit une grande quantité de caprylène.

L'acide azotique exerce une action variable sur l'alcool caprylique suivant son degré de concentration. Très-étendu, il le transforme entièrement en acide caprylique; plus concentré, il donne naissance à toute cette série d'acides qui se forment par l'action réciproque de l'acide azotique et des corps gras.

La chaux potassée le transforme sous l'influence d'une température convenable en acide caprylique. Enfin les acides, par leur réaction sur l'alcool caprylique, donnent naissance à une série de produits qui correspondent aux éthers composés formés par l'action réciproque de ces mêmes acides et de l'alcool.

La composition de l'alcool caprylique est exprimée par la formule

$$C^{16}H^{18}O^{2} = 4 \text{ vol. vap.}$$

ÉTHAL, OU ALCOOL CÉTIQUE. Éq. = 3025 ou 242.

§ 1195. Ce produit s'obtient par la saponification du blanc de baleine, substance qu'on rencontre dans le cerveau du cachalot et de plusieurs autres cétacés. Ce blanc de baleine n'est, en effet, autre chose qu'un éther composé de la série qui nous occupe, capable de se dédoubler sous l'influence des bases par la fixation de 2 équivalents d'eau en alcool cétique et un acide gras qui s'unit à la matière alcaline.

La saponification du blanc de baleine se fait rapidement, soit en traitant cette substance, à l'aide de la chaleur, par de la potasse solide humectée d'un peu d'eau, soit par une dissolution alcoolique de cette base. Lorsque la saponification est terminée, on traite la matière par l'eau, puis par l'acide chlorhydrique en léger excès. L'éthal et les acides gras devenus libres viennent former à la surface une couche huileuse qu'on sépare par décantation.

On fait alors bouillir ce produit brut avec un mélange de chaux ou de baryte et d'eau; on obtient de la sorte un mélange de sel barytique ou calcaire et d'éthal, qui sont complétement insolubles

dans l'eau. Ce mélange, ayant été purifié par des lavages répétés à l'aide de ce liquide, est repris par de l'alcool bouillant, qui dissout facilement l'éthal et qui ne touche pas au savon terreux ; on évapore la dissolution alcoolique à siccité, on la reprend par l'éther, on filtre, puis on abandonne la dissolution éthérée à l'évaporation ; on obtient ainsi de l'éthal parfaitement pur.

Ainsi préparé, l'éthal est une masse blanche solide et cristalline, qui fond vers 49 degrés et qui distille à une très-haute température. Par un refroidissement lent, il cristallise en lamelles brillantes. Une dissolution alcoolique bouillante l'abandonne par le refroidissement sous forme cristalline. Insoluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool et l'éther, surtout à l'aide de la chaleur. Il est dépourvu de saveur et d'odeur. Chauffé avec de la chaux potassée à une température de 200 à 220 degrés, il dégage de l'hydrogène et se transforme en acide éthalique.

L'acide sulfurique le dissout à l'aide d'une douce chaleur, et donne naissance à un composé soluble dans l'eau, susceptible de former avec les bases des sels définis et cristallisables, qu'on désigne sous le nom de *sulfocétates*.

Le perchlorure de phosphore réagit vivement sur l'éthal ; il se forme tout à la fois du chloroxyde de phosphore et du chlorure de cétyle ; il se dégage en même temps de l'acide chlorhydrique. La réaction peut s'exprimer au moyen de l'équation

$$C^{32}H^{34}O^{2} + PhCl^{5} = PhCl^{3}O^{2} + C^{32}H^{33}Cl + ClH.$$

L'acide phosphorique anhydre dédouble l'éthal, sous l'influence de la chaleur, en *cétène* et en eau, ainsi que l'exprime l'équation

$$C^{32}H^{34}O^{2} + PhO^{5} = PhO^{5} + 2HO + C^{32}H^{32}.$$

La composition de l'éthal est représentée par la formule

$$C^{32}H^{34}O^{2} = 4 \text{ vol. vap.}$$

ALCOOL CÉRYLIQUE. Éq. = 4950 ou 396.

§ 1196. Lorsqu'on fait fondre la cire de Chine avec de la potasse caustique, celle-ci se scinde en deux produits à la manière du blanc de baleine ; il se forme une combinaison de potasse avec un acide gras particulier, auquel on donne le nom d'*acide cérotique*, tandis qu'il se sépare une matière neutre qui constitue l'al-

cool cérylique; on décompose le savon par un acide minéral, on lave la matière grasse, puis on la fait bouillir avec de la baryte; on obtient de la sorte un mélange de cérotate barytique et d'alcool cérylique. En épuisant ce dernier par l'alcool ou l'éther, on isole l'alcool cérylique à l'état de pureté.

Purifié par plusieurs cristallisations, ce produit présente l'aspect de la cire et fond à 97 degrés.

Chauffé au-dessus de 200 degrés avec de la chaux potassée, il se transforme en cérotate alcalin avec dégagement d'hydrogène.

L'acide sulfurique concentré le dissout en produisant de l'*acide sulfocérylique*.

Distillé avec de l'acide phosphorique anhydre, il se dédouble en eau et en *cérotène*.

La composition de l'alcool cérylique est représentée par la formule

$$C^{54}H^{56}O^{2}.$$

ALCOOL MÉLISSIQUE. Éq. = 5475 ou 438.

§ 1197. Ce composé s'obtient par l'action de la potasse fondante sur la myricine, ce produit présentant avec l'alcool mélissique les mêmes relations que le blanc de baleine à l'égard de l'éthal. On décompose le savon formé par l'acide chlorhydrique, et l'on fait bouillir la matière surnageante avec de la baryte et de la chaux; on obtient de la sorte un mélange d'alcool mélissique et du savon calcaire ou barytique; on lave ce mélange, on le dessèche, puis on l'épuise par l'éther ou l'alcool bouillant. La dissolution alcoolique ou éthérée abandonne l'alcool mélissique par l'évaporation.

A l'état de pureté, c'est une substance cristalline d'un éclat soyeux. Elle fond à 85 degrés. Soumise à la dissolution sèche, la majeure partie passe inaltérée; une portion se décompose en eau et en un hydrocarbure solide.

Chauffé avec de la chaux potassée, l'alcool mélissique se transforme en mélissate alcalin avec dégagement d'hydrogène, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{60}H^{62}O^{2}}_{\text{Alcool mélissique.}} + KO,\ HO = \underbrace{C^{60}H^{59}O^{3}KO}_{\text{Mélissate de potasse.}} + 4H.$$

L'acide sulfurique, en réagissant sur l'alcool mélissique, donne naissance à un produit analogue à l'acide sulfovinique.

L'acide phosphorique anhydre le décompose en eau et en une série d'hydrocarbures polymères du gaz oléfiant.

La composition de l'alcool mélissique se représente par la formule

$$C^{60}H^{62}O^{2}.$$

---

§ 1198. Si l'on jette un coup d'œil sur l'alcool et ses homologues, esprit-de-bois, huile de pommes de terre, etc., on observe ce fait fort remarquable qu'en partant de l'alcool le plus simple et s'élevant jusqu'au plus complexe, les points d'ébullition de ces produits sont sensiblement équidistants et diffèrent entre eux d'environ 18 degrés, de telle sorte qu'on pourra déduire avec la plus grande facilité du point d'ébullition de l'alcool vinique celui d'un des termes homologues de la série, en ajoutant à ce point d'ébullition le nombre constant 18 multiplié par le nombre représentant l'intervalle qui sépare cet alcool de l'alcool ordinaire. En effet, l'expérience a démontré que les alcools butyrique, amylique, caprylique, bouillent à 112, 132 et 184 degrés; or, en partant de l'alcool dont le point d'ébullition est à 78 degrés, on devrait avoir

Pour le 1er..... $78 + 2 \times 18 = 78 + 36 = 114$,
Pour le 2e...... $78 + 18 \times 3 = 78 + 54 = 132$,
Pour le 3e...... $78 + 18 \times 6 = 78 + 108 = 186$,

nombres qui, comme on le voit, se confondent sensiblement avec ceux que fournit l'expérience directe.

Cette différence de 18 degrés dans le point d'ébullition, qu'on observe en passant d'un terme quelconque au suivant, se retrouve également lorsque l'on compare les éthers composés appartenant à deux séries homologues; c'est ainsi que, tandis que l'acétate de méthyle bout vers 57 à 58 degrés, l'acétate d'éthyle bout à 74; que tandis que le butyrate de méthyle bout à 102, le butyrate d'éthyle bout à 119 : il semble donc résulter de là que l'introduction d'une molécule du carbure d'hydrogène $C^{2}H^{2}$ apporte une élévation de température d'environ 18 degrés. Nous verrons dans un prochain chapitre, où nous étudierons les acides dérivés des dif-

férents alcools que nous avons examinés précédemment, qu'il existe entre ces composés une équidistance à peu près semblable.

Le point d'ébullition de chaque terme de cette série diffère, en effet, de 20 degrés; il diffère de 44 à 45 degrés de celui de l'éther formé par l'alcool vinique et de 62 à 63 degrés de l'éther correspondant dans la série méthylique.

On observe également entre un éther composé $C^mH^mO^4$ et son acide isomère une différence de 80 à 82 degrés; c'est ainsi que l'éther acétique

$$C^8H^8O^4 = C^4H^3O^3, C^4H^5O = 4 \text{ vol. vap.}$$

bouillant à 74 degrés, son isomère, l'acide butyrique

$$C^8H^8O^4 = 4 \text{ vol. vap.},$$

bout à 160 degrés.

M. Hermann Kopp, à qui l'on doit ces curieuses observations, a pareillement signalé des relations fort intéressantes relativement aux densités des éthers à l'état liquide. D'après ce savant, le volume atomique d'un acide organique est à peu près de 534 unités plus petit que le volume atomique de l'éther dérivant de l'action de cet acide sur l'alcool vinique. Il suit de là qu'on peut, à l'aide de cette loi, calculer la densité d'un éther lorsque l'on connaît celle de l'acide correspondant, et réciproquement. Quant aux éthers dérivés de l'alcool méthylique, le volume atomique serait d'environ 300 unités moindre que celui de l'éther correspondant dans la série vinique. D'où il résulte que le volume atomique de tout éther dérivé de l'alcool est supérieur de 234 unités à celui de la combinaison méthylique correspondante.

CHAPITRE CINQUANTE-CINQUIÈME.

ALCOOLIDES.

Alcool acétylique, formation. — Alcool allylique. — Production de ce composé. — Action des réactifs. — Éthers simples et composés de la série de l'allyle. — Alcool menthique ou camphre de menthe. — Camphre de Bornéo ou bornéol. — Alcools de la série benzoïque. — Alcool anisique.

---

§ 1199. Nous donnons le nom d'*alcoolides* à des composés qui, ne rentrant pas dans la formule générale des alcools que nous avons décrits dans les chapitres précédents,

$$C^{2m}H^{2m+2}O^2,$$

remplissent néanmoins des fonctions chimiques entièrement comparables.

Nous ne décrirons ces composés que d'une manière très-sommaire, en raison de leur faible importance comparativement à celle de l'alcool et de l'esprit-de-bois, et parce qu'en outre, n'ayant pu jusqu'à présent être obtenus qu'en proportions très-limitées, ils n'ont pu recevoir d'applications.

PREMIER GROUPE.

Formule générale : $C^{2m}H^{2m}O^2$.

ALCOOL ACÉTYLIQUE. Éq. = 550 ou 44.

§ 1200. Lorsque après avoir saturé l'acide sulfurique concentré par de l'acétylène, on étend d'eau la liqueur, puis qu'on la distille, on obtient, par des rectifications systématiques, un liquide dont le point d'ébullition est inférieur à celui de l'eau, qui s'altère rapidement à l'air, et dont l'odeur, analogue à celle de l'acétone, est beaucoup plus irritante. Il se dissout complétement dans

10 à 15 parties d'eau pure, le carbonate de potasse le sépare immédiatement; il n'en est pas de même du chlorure de calcium.

M. Berthelot considère ce composé comme l'alcool acétylique

$$C^4H^4O^2.$$

Mais comme l'analyse de ce produit n'a pas été faite, et que la formation de dérivés analogues aux éthers composés n'a pas été réalisée, on ne saurait assurer que cette combinaison soit bien un alcool.

Jusqu'à présent, l'existence de ce composé, comme espèce distincte, est donc purement hypothétique.

ALCOOL ALLYLIQUE. Éq. = 725 ou 58.

§ 1201. A côté des alcools qui composent la série homologue si curieuse que nous venons de décrire, vient se placer un composé qui, partageant avec eux un grand nombre de propriétés communes, présente néanmoins des caractères un peu différents. Ce produit, que nous sommes parvenus à isoler par une méthode très-simple M. Hofmann et moi, a reçu de nous le nom d'*alcool allylique*, parce qu'en effet viennent s'y rattacher et l'acroléine et l'acide allylique (*acrylique*) qui sont à l'égard de cette substance dans les mêmes relations que l'aldéhyde et l'acide acétique à l'égard de l'alcool vinique.

Cet alcool s'obtient par un procédé calqué sur celui dont s'est servi M. Wurtz pour préparer quelques éthers composés de la série butylique et qui consiste à faire agir le propylène iodé

$$C^6H^5I,$$

dissous dans l'éther, sur de l'oxalate d'argent. L'action s'effectue rapidement sous l'influence de la chaleur : il se dépose de l'iodure d'argent, tandis que l'éther retient en dissolution de l'oxalate d'allyle, résultat qui s'explique facilement au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^4O^6,\ 2AgO}_{\text{Oxalate d'argent.}} + \underbrace{C^6H^5I}_{\text{Iodure d'allyle.}} = AgI + \underbrace{C^4O^6,\ 2C^6H^5O.}_{\text{Oxalate d'allyle}}$$

Sous l'influence de l'ammoniaque ce produit se transforme en oxamide, en mettant en liberté de l'alcool allylique. En effet,

on a

$$C^4O^6, 2C^6H^5O + 2AzH^3 = C^4O^4, Az^2H^4 + 2C^6H^5O, HO.$$

Oxalate d'allyle. Oxamide. Alcool allylique.

§ 1202. A l'état de pureté c'est un liquide incolore et très-mobile, soluble en toutes proportions dans l'eau. Son odeur rappelle à un faible degré celle de la moutarde. Il bout à 103 degrés. Traité par le potassium, il dégage de l'hydrogène et se transforme en une matière gélatineuse qui correspond à l'alcool potassé. Cette substance est vivement attaquée par l'iodure allylique, qui donne naissance à de l'éther allylique, en même temps qu'il se dépose de l'iodure de potassium. En effet, on a

$$C^6H^5KO^2 + C^6H^5I = IK + C^{12}H^{10}O^2.$$

Éther allylique.

En distillant l'alcool allylique avec le chlorure, le bromure ou l'iodure de phosphore, on détermine avec la plus grande facilité la production des éthers chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique de cette série.

L'alcool allylique se dissout à froid sans coloration dans l'acide sulfurique au maximum de concentration et donne un acide copulé parfaitement analogue à l'acide sulfovinique, formant avec les bases des composés cristallisables qu'on peut représenter par la formule générale

$$2SO^3, C^6H^5O, MO.$$

L'alcool allylique est promptement attaqué par les réactifs oxydants. Un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse agit sur ce corps avec une violence extrême. Les produits qui résultent de ce contact sont de l'acroléine et de l'acide allylique. Le noir de platine produit la même transformation.

L'iodure d'allyle agit avec énergie sur la plupart des sels d'argent, quelquefois même à froid; il fournit de l'iodure d'argent et l'éther correspondant à l'acide de chacun de ces sels. C'est ainsi qu'en distillant un mélange d'iodure d'allyle avec l'acétate, le butyrate, le benzoate, le cyanate d'argent, on obtient l'acétate, le butyrate, le benzoate, le cyanate d'allyle.

Ce dernier est un liquide très-limpide, bouillant à 82 degrés;

doué d'une odeur vive et pénétrante, analogue à celle de l'éther cyanique et qui produit le larmoiement à un très-haut degré. Ce composé s'échauffe légèrement lorsqu'on le mêle à l'ammoniaque, disparaît promptement, et la liqueur fournit par l'évaporation une belle substance cristallisée qui n'est autre chose que l'urée allylique.

En effet, on a

$$\underbrace{C^2AzO,\ C^6H^5O}_{\text{Cyanate d'allyle.}} + AzH^3 = \underbrace{C^8H^8Az^2O^2}_{\text{Urée allylique.}}.$$

Ce même cyanate d'allyle se solidifie complétement lorsqu'on le chauffe avec de l'eau, en donnant un produit cristallisé connu depuis longtemps sous le nom de *sinapoline*, et qui n'est autre chose que la *diallylurée*. Sa formation s'explique au moyen de l'équation

$$\underbrace{2(C^8H^5AzO^2)}_{\text{Cyanate d'allyle.}} + 2HO = \underbrace{C^{14}H^{12}Az^2O^2}_{\text{Sinapoline.}} + 2CO^2.$$

Ce cyanate allylique se décompose par l'ébullition avec une lessive concentrée de potasse, à la manière de l'acide cyanique et de l'éther cyanique, en donnant naissance à des bases ammoniacales au nombre desquelles figure l'*allylamine*.

L'iodure d'allyle traité par le sulfure de potassium, le sulfhydrate de sulfure et le sulfocyanure de potassium, donne le sulfure, le sulfhydrate et le sulfocyanure d'allyle; le premier et le troisième terme ne sont autre chose que l'essence d'ail et l'essence de moutarde, qu'on reproduit ainsi d'une manière artificielle avec la plus grande facilité.

Comme il n'y aurait aucun intérêt à donner une description détaillée des différents dérivés de l'alcool allylique qui présentent les analogies les plus manifestes avec les composés correspondants de l'éthyle, nous nous contenterons de résumer dans le tableau suivant les différents termes connus de cette curieuse série.

Alcool allylique........... ...	$C^6H^8O^2$	= 4 vol. vap.
Éther allylique..............	$C^{12}H^{10}O^2$	»
Éther éthylallylique.........	$\left\{\begin{matrix} C^6H^5O^2 \\ (C^4H^5) \end{matrix}\right.$	»

Chlorure d'allyle............	C^6H^5Cl	= 4 vol. vap.
Bromure d'allyle............	C^6H^5Br	»
Iodure d'allyle..............	C^6H^4I	»
Sulfure d'allyle (essence d'ail).	$C^{12}H^{10}S^2$	»
Sulfhydrate de sulfure (mercaptan allylique).....	C^6H^5S, HS	»
Sulfocyanure d'allyle (essence de moutarde)............	C^6H^5S, C^2AzS	»
Cyanate d'allyle............	C^6H^5O, C^2AzO	»
Carbonate d'allyle...........	C^6H^5O, CO^2	»
Acétate d'allyle.............	$C^6H^5O, C^4H^3O^3$	»
Butyrate d'allyle............	$C^6H^5O, C^8H^7O^3$	»
Benzoate d'allyle............	$C^6H^5O, C^{14}H^5O^3$	»
Oxalate d'allyle.............	C^6H^5O, C^2O^3	»
Acide sulfo-allylique.........	$C^6H^5O, 2SO^3, HO$	
Acroléine (aldéhyde allylique).	$C^6H^4O^2$	»
Allylène (pyroplène)........	C^6H^6	»
Azoture d'allyle (allylamine).	C^6H^7Az	»
Urée allylique..............	$C^8H^8Az^2O^2$	
Diallylurée (sinapoline)......	$C^{14}H^{12}Az^2O^2$	
Urée allylique sulfurée (thiosinnamine)...............	$C^8H^8Az^2S^2$	

L'alcool allylique, dont nous venons de tracer rapidement l'histoire, forme le troisième terme d'une série parallèle à celle qui comprend l'alcool et qu'on peut représenter par la formule générale

$$C^{2m}H^{2m}O^2.$$

Des essais que j'ai tentés il y a quelques années avec le bromure d'amylène me portent à penser qu'en se plaçant dans des conditions convenables on pourrait réaliser, à l'aide de ce composé, la formation de l'alcool angélique :

$$C^{10}H^{10}O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

ALCOOL MENTHIQUE OU CAMPHRE DE MENTHE.

Éq. = 1950 ou 156.

§ 1203. Le camphre de menthe se présente à l'état de pureté sous la forme d'une matière cristallisable qui fond à 25 degrés et bout sans éprouver d'altération à la température de 208 degrés. A peine soluble dans l'eau, ce produit se dissout en forte proportion dans l'alcool, l'esprit-de-bois, l'éther et le sulfure de carbone.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{20}H^{20}O^{2} = 4 \text{ vol. vap.}$$

En broyant à froid l'essence de menthe avec le double de son poids d'acide sulfurique au maximum de concentration, le mélange prend une couleur d'un rouge de sang. Si l'on chauffe au bain-marie, il se produit un carbure d'hydrogène qui présente à l'égard de l'essence les mêmes relations de composition que celles qu'on observe entre le gaz oléfiant et l'alcool; il se forme en outre un acide conjugué renfermant les éléments de l'essence et ceux de l'acide entièrement comparable à l'acide sulfovinique.

L'acide phosphorique anhydre le dédouble à l'aide de la chaleur en eau et en un hydrogène carboné, le *menthène,*

$$C^{20}H^{18} = 4 \text{ vol. vap.},$$

qui est à l'essence de menthe ce que le gaz oléfiant est à l'alcool.

Le perchlorure de phosphore l'attaque vivement, il passe à la distillation, avec l'oxychlorure, une huile ambrée qui, purifiée par des lavages à l'eau alcaline et de nouvelles rectifications, est complétement incolore. A l'état de pureté, c'est un liquide plus léger que l'eau, dont l'odeur rappelle celle des fleurs de macis. Il bout à 204 degrés.

Sa composition est représentée par la formule

$$C^{20}H^{19}Cl.$$

L'existence de ces différents composés suffit pour ranger le camphre de menthe dans la série des alcoolides. Si l'on ne connaît aujourd'hui qu'un petit nombre de ses dérivés, cela tient au poids élevé de son équivalent ainsi qu'à la difficulté qu'on éprouve à purifier les produits.

DEUXIÈME GROUPE.

Formule générale : $C^{2m}H^{2m-2}O^2$.

CAMPHRE DE BORNÉO OU BORNÉOL. Éq. = 1925 ou 154.

§ 1204. On extrait du *Laurus Borneo,* arbre qui croît en Amérique, une huile volatile hydrocarbonée et une substance concrète qui renferme de l'oxygène, à laquelle on donne le nom de *bornéol.* Ce produit, que l'eau refuse de dissoudre, est très-soluble dans l'alcool et l'éther. Il fond vers 198 degrés et bout à 212 degrés.

L'acide phosphorique anhydre le sépare en eau et en un carbure d'hydrogène identique à l'huile hydrocarbonée naturelle. Celui-ci se combine directement avec le gaz chlorhydrique et forme un camphre qu'on peut considérer comme l'éther chlorhydrique de cette série. Le gaz bromhydrique se comporte d'une manière analogue.

On ne connaît pas d'autres composés de cette série.

La composition du bornéol est exprimée par la formule

$$C^{20}H^{18}O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

TROISIÈME GROUPE.

Formule générale : $C^{2m}H^{2m-6}O^2$.

ALCOOL BENZOÏQUE ET SES HOMOLOGUES.

§ 1205. Il existe encore une autre classe d'alcools fort intéressants qui se forment par l'action réciproque de l'aldéhyde correspondante et d'une dissolution alcoolique de potasse sous l'influence d'une douce chaleur. C'est ainsi que les hydrures de benzoïle et de cumyle se transforment, lorsqu'on les place dans ces circonstances, en *alcools benzoïque* et *cuminique ;* il se produit, en outre, une proportion équivalente d'acides benzoïque et cuminique. Ces transformations peuvent s'expliquer de la manière la plus nette au moyen des équations suivantes :

$$2(\underbrace{C^{14}H^6O^2}_{\text{Hydrure de benzoïle.}}) + KO, HO = C^{14}H^5O^3, KO + \underbrace{C^{14}H^8O^2}_{\text{Alcool benzoïque.}},$$

$$2(\underbrace{C^{20}H^{12}O^2}_{\text{Hydrure de cumyle.}}) + KO, HO = C^{20}H^{11}O^3, KO + \underbrace{C^{20}H^{14}O^2}_{\text{Alcool cuminique.}}.$$

Ces alcools se dédoublent sous l'influence des réactifs en des produits analogues à ceux que fournit l'alcool ordinaire; la seule différence consiste dans la plus grande complexité de leur molécule, et, par suite, dans la plus grande difficulté qu'on éprouve à réaliser ces combinaisons. Afin de vous en donner une idée, je tracerai d'une manière très-sommaire l'histoire de ces deux produits.

ALCOOL BENZOÏQUE. Éq. = 1350 ou 108.

§ 1206. Ce composé, qu'on obtient en faisant réagir une dissolution alcoolique de potasse sur l'huile volatile d'amandes amères, se présente après complète purification sous la forme d'un liquide incolore et plus dense que l'eau. Il bout à 204 degrés sans altération et possède un pouvoir réfringent considérable.

Chauffé en présence de l'air et du noir de platine, l'alcool benzoïque en absorbe l'oxygène et se change en essence d'amandes amères. L'acide nitrique affaibli le transforme sous l'influence d'une douce chaleur d'abord en essence d'amandes amères et finalement en acide benzoïque. Les différents corps qui cèdent facilement leur oxygène se comportent de la même manière.

Le gaz chlorhydrique se dissout dans l'alcool benzoïque avec dégagement de chaleur, et bientôt la liqueur se sépare en deux couches. La couche inférieure est l'éther chlorhydrique de la série, l'autre est une solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

L'éther *chlorhydrobenzoïque* formé dans cette réaction est un liquide incolore, plus dense que l'eau, très-réfringent et doué d'une odeur forte. Il bout vers 185 degrés. La potasse caustique en sépare le chlore à l'état de chlorure et régénère l'alcool benzoïque. Chauffé au bain-marie avec une dissolution alcoolique d'ammoniaque, l'éther chlorhydrobenzoïque se change en une base cristallisable et fusible qui très-probablement est la toluidine, il se forme en même temps du chlorhydrate d'ammoniaque. Lorsqu'on fait agir le chlore sur le toluène, il est facile de reconnaître que le premier produit de la substitution dont la composition est exprimée par la formule

$$C^{14}H^{7}Cl,$$

n'est autre que l'éther chlorhydrobenzoïque.

En faisant réagir ce composé sur le cyanure de potassium, du chlorure de potassium prend naissance, et l'on obtient un liquide incolore, volatil, qui n'est autre que l'éther *cyanhydrobenzoïque*

$$C^{16}H^{7}Az = C^{2}Az, C^{14}H^{7}.$$

Ce composé, de même que l'éther cyanhydrique de l'alcool ordinaire, se change par ébullition avec la potasse caustique en acide toluïque avec dégagement d'ammoniaque.

Lorsqu'on chauffe doucement un mélange d'acide acétique, d'acide sulfurique et d'alcool benzoïque, il se forme à la surface du liquide une couche éthérée qui constitue l'éther *acétobenzoïque*

$$C^{18}H^{10}O^{4} = C^{4}H^{3}O^{3}, C^{14}H^{7}O.$$

Cet éther est incolore et possède une odeur aromatique qui rappelle le parfum de certaines poires. Il bout à 200 degrés. Sa densité est plus considérable que celle de l'eau. La potasse le dédouble en acide acétique et alcool benzoïque.

Bien que M. Cannizaro, à qui l'on doit l'étude de ce composé, n'ait pas poussé plus loin ses recherches sur cette substance, les analogies des produits que nous venons de décrire avec les composés éthérés formés par l'alcool vinique sont telles, qu'on ne saurait méconnaître son véritable rôle.

ALCOOL CUMINIQUE. Éq. = 1875 ou 150.

§ 1207. Lorsqu'on ajoute au cuminol (essence de cumin) plusieurs fois son volume d'une dissolution alcoolique de potasse, et qu'on maintient le mélange en ébullition pendant une demi-heure environ, ce produit se scinde en cuminate alcalin et alcool cuminique, ainsi que nous l'avons établi § 1205; il se forme en outre une petite quantité de cymène.

Le cymène est un produit accidentel qu'on peut considérer comme provenant de la décomposition de l'alcool cuminique. Quoi qu'il en soit, ces deux produits peuvent être séparés l'un de l'autre par une distillation fractionnée. L'alcool cuminique ne distillant qu'à 243 degrés, tandis que le cymène passe en entier à 171 degrés.

A l'état de pureté, c'est un liquide incolore, d'une odeur aro-

matique faible. L'air ne l'altère point à froid. Insoluble dans l'eau, ce composé se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Les solutions des bisulfites alcalins ne le modifient point.

Chauffé avec du potassium, il dégage de l'hydrogène et produit une masse solide grenue que l'eau décompose en formant de la potasse et régénérant l'alcool cuminique. L'acide azotique le convertit à l'aide de la chaleur en acide cuminique.

On obtient l'éther *cumi-benzoïque* en faisant agir le chlorure de benzoïle sur l'alcool cuminique. En remplaçant ce composé par d'autres chlorures organiques, on obtiendrait très-probablement d'autres éthers composés de cette série.

Par une longue ébullition avec la potasse alcoolique, l'alcool cuminique se dédouble en cuminate et cymène, c'est ce qu'exprime l'équation

$$\underbrace{3(C^{20}H^{14}O^{2})}_{\text{Alcool cuminique.}} + KO,\ HO = \underbrace{C^{20}H^{11}O^{3},\ KO}_{\text{Cuminate de potasse.}} + \underbrace{2C^{20}H^{14}}_{\text{Cymène.}}$$

La composition de l'alcool cuminique est représentée par la formule

$$C^{20}H^{14}O^{2}.$$

QUATRIÈME GROUPE.

Formule générale : $C^{2m}H^{2m-6}O^{4}$.

ALCOOL ANISIQUE. Éq. = 1725 ou 138.

§ 1208. Lorsqu'on mélange l'hydrure d'anisyle avec environ trois fois son volume d'une dissolution alcoolique de potasse marquant 7 degrés Baumé, la liqueur s'échauffe, et bientôt il se forme de l'anisate de potasse en proportion telle, que la liqueur se prend en masse. Si l'on distille au bain-marie lorsque la réaction est terminée, et qu'après avoir délayé le résidu dans l'eau froide on agite avec de l'éther, celui-ci se charge d'une substance que l'évaporation abandonne sous la forme d'une huile brune.

Soumis à la distillation, le produit brut fournit une huile qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline. On débarrasse cette substance d'un peu d'hydrure d'anisyle inattaqué par un traitement à l'alcool potassique, distillant dans un courant d'a-

cide carbonique et exprimant la masse cristalline entre des doubles de papier buvard.

A l'état de pureté, ce composé, qui n'est autre que l'alcool anisique, fond à 23 degrés, et bout sans altération entre 248 et 250 degrés. Il cristallise en aiguilles blanches et brillantes. Son odeur est faiblement spiritueuse, sa saveur brûlante rappelle celle de l'essence d'anis. Il est plus dense que l'eau. Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{16}H^{10}O^{4} = 4 \text{ vol. vap.}$$

Inaltérable à l'air, il en absorbe l'oxygène vers la température de son ébullition et se change en hydrure d'anisyle. La transformation est rapide en présence du noir de platine. Les réactifs oxydants le transforment facilement en hydrure d'anisyle, puis en acide anisique.

Le potassium, l'acide phosphorique et l'acide chlorhydrique se comportent à l'égard de ce produit exactement de la même manière qu'avec l'alcool benzoïque.

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans l'alcool anisique, il se forme bientôt deux couches. La plus pesante est une dissolution aqueuse d'acide chlorhydrique, celle qui surnage est l'éther *anisomonochlorhydrique*

$$C^{16}H^{9}ClO^{2}.$$

L'action de l'ammoniaque sur ce produit donne naissance à deux alcaloïdes oxygénés dont la composition est représentée par les formules

$$C^{16}H^{11}AzO^{2} = Az\left\{\begin{matrix} C^{16}H^{9}O^{2} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} \textit{Anisammine primaire,}$$

$$C^{32}H^{19}AzO^{4} = Az\left\{\begin{matrix} (C^{16}H^{9}O^{2})^{2} \\ H \end{matrix}\right\} \textit{Anisammine secondaire.}$$

Il serait bien possible que cet alcool fût diatomique et appartînt au groupe des glycols que nous étudierons prochainement.

CHAPITRE CINQUANTE-SIXIÈME.

ALDÉHYDES. — ACÉTONES.

Ce qu'on entend par aldéhyde. — Relations qui existent entre ces corps et les alcools. — Examen des aldéhydes les plus importantes. — Aldéhyde vinique. — Aldéhyde butyrique. — Aldéhyde valérique. — Aldéhyde œnanthylique. — Aldéhyde allylique ou acroléine. — Aldéhyde rutique. = Aldéhyde benzoïque, ou hydrure de benzoïle. — Aldéhyde cuminique, ou hydrure de cumyle. — Hydrure d'anisyle, ou aldéhyde anisique. — Hydrure de salicyle. — Généralités sur les aldéhydes. = Considérations générales sur les acétones.

ALDÉHYDES.

§ 1209. Entre les alcools, dont nous avons traité l'histoire dans les chapitres précédents, et les acides correspondants dont l'étude fera l'objet du prochain chapitre, viennent se placer des composés présentant des réactions nettes et curieuses auxquels on a donné le nom générique d'*aldéhydes*, en raison des analogies manifestes qu'ils présentent avec l'aldéhyde vinique, qu'on peut considérer comme en étant le véritable type. Pour cette raison, nous allons faire une étude approfondie de cette substance, ainsi que de l'aldéhyde benzoïque, qu'on peut considérer comme le premier terme d'un groupe analogue, bien qu'en différant à certains points de vue. Tout ce que nous dirons de ces deux substances s'appliquera parfaitement aux autres. Vous pouvez facilement vous convaincre, à mesure que nous avançons dans l'étude des matières organiques, combien cette classification des corps en groupes formés de composés analogues en facilite l'étude, en permettant de les considérer sous un point de vue général et philosophique.

PREMIER GROUPE.

Formule générale............. $C^{2m}H^{2m}O^2$.
Dérivés des alcools de la forme. $C^{2m}H^{2m+2}O^2$.

ALDÉHYDE VINIQUE. Éq. = 550 ou 44.

§ 1210. Ce corps, entrevu par Dœbereiner, fut obtenu pour la première fois à l'état de pureté par M. Liebig, à qui l'on en doit une étude complète. On l'obtient par la déshydrogénation partielle de l'alcool : c'est de là qu'il tire son nom. Il prend en effet, naissance toutes les fois qu'on soumet l'alcool à des agents d'oxydation peu énergiques, tels que l'acide chromique, une dissolution aqueuse de chlore, un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse.

Les matières animales placées dans les mêmes circonstances produisent également une certaine quantité d'aldéhyde.

Enfin, dans l'expérience de la lampe sans flamme et dans la caléfaction des vapeurs d'alcool et d'éther, il se produit encore de l'aldéhyde.

D'après M. Liebig, on obtient ce composé, dans un état de pureté parfaite, en opérant de la manière suivante :

On introduit dans une cornue très-spacieuse un mélange de 6 parties d'acide sulfurique, 4 parties d'eau, 4 parties d'alcool à $\frac{80}{100}$ et 6 parties de peroxyde de manganèse finement pulvérisé. Ce mélange se boursouflant notablement au début de la réaction doit occuper tout au plus le tiers du volume de la cornue ; le liquide résultant de cette réaction vient se rendre dans un récipient ordinaire qu'on a soin d'entourer de glace. Le produit condensé renferme beaucoup d'impuretés. C'est, en effet, un mélange d'eau, d'aldéhyde, d'alcool, d'éther, d'éthers acétique et formique, d'acétal, etc. Pour en séparer l'aldéhyde, on le soumet à la distillation au bain-marie à une température qui ne doit pas dépasser 50 degrés. Le nouveau produit recueilli est introduit avec le double de son volume d'éther dans un vase qu'on dispose au milieu d'un mélange réfrigérant. On y fait arriver du gaz ammoniac sec jusqu'à saturation, et bientôt il se sépare de beaux cristaux incolores qu'on lave avec de l'éther et qu'on dessèche par simple expression au contact de l'air. Ces cristaux constituent une combinaison d'aldé-

hyde et d'ammoniaque ; après les avoir dissous dans une petite quantité d'eau, on les distille au bain-marie avec de l'acide sulfurique étendu. Le produit distillé est séché sur du chlorure de calcium fondu, puis rectifié au bain-marie, en ayant soin que la température de ce dernier ne dépasse pas 30 degrés.

On peut remplacer dans cette préparation le mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse par un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse.

Suivant M. Engelhardt, on peut préparer avantageusement l'aldéhyde en soumettant à la distillation sèche l'acide lactique ou le lactate de cuivre. On rectifie le produit qui s'est condensé dans le récipient à la plus basse température possible, en dirigeant les vapeurs dans un vase contenant de l'éther qu'on refroidit fortement et dans lequel on fait arriver du gaz ammoniac desséché.

§ 1211. Quelle que soit la méthode employée pour sa préparation, l'aldéhyde est un liquide incolore, très-mobile, d'une odeur suffocante qui provoque des crampes de poitrine. Il est complétement neutre. Sa densité est de 0,790 à 18 degrés; la densité de sa vapeur est de 1,532; il bout entre 21 et 22 degrés. L'eau, l'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions.

Exposée à l'air, surtout en présence de l'ammoniaque, l'aldéhyde s'altère rapidement en répandant une odeur qui rappelle celle des punaises. Elle paraît se convertir dans cette circonstance en acide acétique. La présence du noir de platine accélère singulièrement cette transformation.

L'eau de chlore et l'acide azotique opèrent promptement la conversion de l'aldéhyde en acide acétique. Secs, le chlore et le brome l'attaquent vivement en produisant du *chloral* et du *bromal,* qui n'en diffèrent que par la substitution de 3 équivalents de chlore ou de brome à 3 équivalents d'hydrogène, et dont la composition est exprimée par les formules

$$\underbrace{C^4HCl^3O^2}_{\text{Chloral.}},$$

$$\underbrace{C^4HBr^3O^2}_{\text{Bromal.}}.$$

Sous l'influence des alcalis, ces composés se dédoublent en formiate et en *chloroforme* ou en *bromoforme*.

Le potassium dégage de l'hydrogène au contact de l'aldéhyde en produisant de l'acétylure de potassium. C'est ce qu'exprime l'équation

$$\underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Aldéhyde.}} + K = H + \underbrace{C^4H^3KO^2}_{\text{Acétylure de potassium}}.$$

Une dissolution d'aldéhyde s'altère rapidement lorsqu'on la fait bouillir avec une solution de potasse caustique; elle brunit fortement, et bientôt il se sépare une matière d'apparence résineuse, de couleur brune, à laquelle on donne le nom de *résine d'aldéhyde*. Cette même résine paraît se produire lorsqu'on expose à l'air une dissolution alcoolique de potasse. Il paraît se former en même temps que cette résine des acides acétique et formique qui s'unissent à l'alcali.

Lorsqu'on fait passer des vapeurs d'aldéhyde sur de la chaux potassée dans un tube chauffé, le mélange brunit, puis se décolore en produisant un abondant dégagement d'hydrogène; l'aldéhyde se convertit complétement dans cette circonstance en acétate, ainsi que l'explique l'équation suivante :

$$C^4H^4O^2 + KO, HO = C^4H^3O^3, KO + 2H.$$

L'ammoniaque gazeuse s'unit directement à l'aldéhyde en produisant une combinaison cristallisée; ce composé se présente sous la forme de rhomboèdres aigus : les cristaux sont assez volumineux, incolores, brillants, transparents et très-réfringents. Ils fondent entre 70 et 80 degrés, et distillent sans altération; leur vapeur est inflammable. Très-soluble dans l'eau, ce composé l'est beaucoup moins dans l'alcool; il est presque insoluble dans l'éther.

Il s'altère graduellement à l'air en brunissant; distillé sur de la baryte ou de la chaux caustique, il se détruit, laisse dégager de l'ammoniaque ainsi qu'une matière entièrement différente de l'aldéhyde. Le résidu contient des formiates de baryte ou de chaux.

Si l'on introduit dans un ballon de verre une solution d'aldéhydate d'ammoniaque et qu'on y ajoute une dissolution d'azotate d'argent, il se produit un précipité qui paraît être une combinaison d'azotate d'argent et d'aldéhydrate d'ammoniaque. Porte-t-on la liqueur à l'ébullition, le mélange se décompose et le ballon se recouvre d'une couche miroitante d'argent métallique.

L'acide sulfhydrique convertit l'aldéhyde en *hydrure de sulfacétyle*. La réaction s'explique au moyen de l'équation suivante :

$$\underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Aldéhyde.}} + 2SH = \underbrace{C^4H^4S^2}_{\text{Hydrure de sulfacétyle.}} + 2HO.$$

Ce composé se prépare en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique à travers une dissolution aqueuse d'aldéhyde; le liquide se trouble et bientôt laisse déposer une huile limpide qui est une combinaison définie d'hydrure de sulfacéthyle et d'acide sulfhydrique. Ajoute-t-on à cette huile quelques gouttes d'acide sulfurique, ou bien y fait-on arriver quelques bulles de gaz chlorhydrique, elle se prend en une masse cristalline en laissant dégager de l'acide sulfhydrique. Ces cristaux sont l'hydrure de sulfacétyle. On les purifie en les redissolvant dans l'alcool et les faisant cristalliser de nouveau.

L'hydrure de sulfacétyle cristallise en aiguilles brillantes entièrement blanches, d'une odeur alliacée désagréable; il commence déjà à se sublimer à 45 degrés sous forme de flocons légers. Les cristaux se dissolvent dans l'alcool et l'éther et un peu dans l'eau; ils surnagent au-dessus de cette dernière et distillent avec elle. La solution alcoolique dépose ce corps sur les parois des vases sous forme de dendrites.

Sous l'influence simultanée de l'ammoniaque et de l'acide sulfhydrique, l'aldéhyde se transforme en une base sulfurée à laquelle on donne le nom de *thialdine*. Ce produit se forme également quand on dirige un courant de gaz ammoniac à travers une dissolution de sulfhydrate d'hydrure de sulfacétyle; sa formation s'explique au moyen de l'équation suivante :

$$\underbrace{3(C^4H^4O^2, AzH^3)}_{\text{Aldéhydate d'ammoniaque.}} + 6SH = \underbrace{C^{12}H^{13}AzS^4}_{\text{Thialdine.}} + 2(SH, AzH^3) + 6HO.$$

La thialdine se sépare de ses dissolutions en cristaux volumineux qui présentent la forme du sulfate de chaux. Ces cristaux sont très-réfringents, possèdent une saveur aromatique, fondent à 45 degrés, et se volatilisent sans résidu à la température ordinaire. Distillés avec de l'eau, ces cristaux passent sans altération. Distillés seuls, ils éprouvent, au contraire, une décomposition complète. La thialdine forme avec les acides des sels définis et nettement cristallisés.

Sous l'influence de l'ammoniaque et du sulfure de carbone, l'aldéhyde donne un produit cristallisé, doué de propriétés faiblement alcalines, qu'on désigne sous le nom de *carbothialdine*. Ce composé s'obtient facilement en ajoutant du sulfure de carbone à une dissolution alcoolique d'aldéhydate d'ammoniaque. Sa formation peut s'exprimer au moyen de l'équation suivante :

$$\underbrace{2C^4H^4O^2,\ AzH^3}_{\text{Aldéhydate d'ammoniaque.}} + 2CS^2 = \underbrace{C^{10}H^{10}Az^2S^4}_{\text{Carbothialdine.}} + 4HO.$$

L'acide cyanhydrique et l'aldéhyde engendrent, par leur réaction mutuelle, un produit cristallisé, qui jouit de propriétés alcalines très-faibles. Ce dernier possède une composition analogue à celle de la thialdine, et prend naissance dans des circonstances exactement semblables : c'est pour cette raison qu'on lui donne le nom d'*hydrocyanaldine*. La formation de ce produit peut s'expliquer au moyen de l'équation

$$3(C^4H^4O^2,\ AzH^3) + 3CyH + 2ClH$$
$$= 6HO + 2(ClH,\ AzH^3) + \underbrace{C^{18}H^{12}Az^4}_{\text{Hydrocyanaldine.}}.$$

Lorsque, au lieu d'opérer de la sorte, on mélange avec de l'acide cyanhydrique une dissolution aqueuse d'aldéhydate d'ammoniaque, en employant 1 partie du premier pour 2 du second, et qu'on ajoute au mélange un excès d'acide chlorhydrique, on obtient le chlorhydrate d'une base particulière, à laquelle on donne le nom d'*alanine*.

La formation de cette substance s'explique au moyen de l'équation suivante :

$$\underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Aldéhyde.}} + C^2AzH + 2HO = \underbrace{C^6H^7AzO^4}_{\text{Alanine.}}.$$

L'alanine cristallise sous la forme de prismes obliques à base rhombe. Les cristaux présentent un éclat nacré, sont durs et croquent sous la dent. Cette matière se combine facilement aux acides et forme des sels qui cristallisent avec facilité ; elle s'unit pareillement avec plusieurs sels métalliques. La réaction la plus curieuse que présente cette substance, qui est isomère de l'éther

carbamique, de la lactamide, ou amide lactique, et de la sarcosine, c'est de se transformer entièrement en acide lactique sous l'influence de l'acide nitreux. La réaction s'explique facilement au moyen de l'équation

$$C^6H^7NO^4 + AzO^3 = C^6H^6O^6 + 2Az + HO.$$

Cette combinaison curieuse est l'homologue du glycocolle et de la leucine, avec lesquels elle présente les plus frappantes analogies. Je vous ferai voir dans un prochain chapitre que ce composé n'est autre que l'acide *propionamique*.

Lorsqu'on dirige des vapeurs d'acide cyanique à travers l'aldéhyde anhydre, en ayant soin de refroidir le mélange avec de la glace, du gaz carbonique se dégage en abondance, et l'on obtient bientôt une substance épaisse qui présente l'aspect du borax calciné. Il se forme dans cette réaction diverses substances, au nombre desquelles figure un acide particulier, qu'on désigne sous le nom d'*acide trigénique*. La formation de ce produit s'explique au moyen de l'équation

$$C^4H^4O^2 + 3C^2AzHO^2 = 2CO^2 + C^8H^7Az^3O^4.$$

L'acide trigénique se présente sous la forme de petits prismes à peine solubles dans l'alcool et peu solubles dans l'eau. Soumis à la distillation, il commence par fondre, puis se décompose en émettant des vapeurs alcalines; il se forme en même temps de l'acide cyanurique.

L'aldéhyde s'unit aux bisulfites alcalins, avec lesquels elle forme des composés cristallisables.

La composition de l'aldéhyde est exprimée par la formule

$$C^4H^4O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

§ **1212.** A chaque alcool, se rattache une substance analogue à celle dont nous venons de tracer l'histoire, et qui sert d'intermédiaire entre cet alcool et l'acide correspondant; nous ne ferons qu'indiquer sommairement les homologues de l'aldéhyde vinique, les traits que nous venons d'esquisser à l'égard de ce produit nous permettant d'en déduire les propriétés les plus saillantes de ces différents homologues.

HYDRURE DE BUTYRYLE OU ALDÉHYDE BUTYRIQUE.

Éq. = 900 ou 72.

§ 1213. Ce composé se forme en petite quantité dans la distillation du butyrate de chaux. On obtient une substance analogue en distillant des matières animales, caséine, albumine ou gélatine, avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse. Ces deux produits, quoique présentant sensiblement les mêmes caractères, diffèrent cependant l'un de l'autre par quelques propriétés ; ainsi, tandis que celui qu'on obtient par la distillation du butyrate de chaux bout à 95 degrés, le second bout entre 70 et 75 degrés, et, de plus, la densité du premier est un peu plus forte que celle du second.

Peu solubles dans l'eau, tous deux se dissolvent en toute proportion dans l'alcool ; tous deux s'acidifient promptement en se transformant en acide butyrique.

Tandis que le premier ne paraît former aucune combinaison avec l'ammoniaque gazeuse, le second s'y unit avec la plus grande facilité, en donnant de fort beaux cristaux, qui se présentent sous la forme d'octaèdres aigus à base rhombe.

Sous l'influence simultanée de l'ammoniaque et de l'acide sulfhydrique, il se forme un produit sulfuré ressemblant à la thialdine et doué comme cette substance de propriétés basiques. L'hydrure de butyryle forme, avec les bisulfites alcalins, des combinaisons cristallisées analogues à celles que produit l'aldéhyde vinique.

La composition de l'hydrure de butyryle est représentée par la formule

$$C^8H^8O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

HYDRURE DE VALÉRYLE, OU ALDÉHYDE VALÉRIQUE.

Eq. = 1075 ou 86.

§ 1214. Ce composé s'obtient à l'état de mélange avec la valérone dans la distillation sèche du valérate de baryte ; on l'obtient également en petite quantité par l'action d'un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse sur l'huile de ricin ; mais la méthode la plus avantageuse à suivre pour la préparation de ce produit consiste à faire réagir un mélange d'acide sulfurique et

de bichromate de potasse sur l'alcool amylique. Les proportions qui fournissent le meilleur résultat sont les suivantes :

Alcool amylique	11	parties.
Bichromate de potasse	$12\frac{1}{2}$	»
Acide sulfurique au maximum de concentration.	$16\frac{1}{2}$	»

On étend l'acide de son volume d'eau, puis on le mélange graduellement avec l'huile, en ayant soin de refroidir ; on introduit ensuite la solution chaude de bichromate de potasse dans une cornue spacieuse, et l'on y fait arriver par petites portions le mélange précédent. La chaleur dégagée est assez considérable pour distiller la majeure partie de l'hydrure de valéryle, on achève la distillation au moyen de la chaleur.

Le liquide condensé dans le récipient est lavé avec une dissolution étendue de potasse, puis agité avec une dissolution concentrée de bisulfite de soude ; on obtient des cristaux qu'on purifie par une cristallisation dans l'alcool ; on distille enfin ces derniers avec du carbonate de soude. On recueille alors une huile qu'on dessèche sur du chlorure de calcium et qu'on soumet ensuite à la distillation.

§ 1215. L'hydrure de valéryle est un liquide limpide, incolore, bouillant à 110 degrés. Sa densité est de 0,820 ; la densité de sa vapeur est égale 2,96. Sa saveur est brûlante, son odeur vive et pénétrante ; il est inflammable et brûle avec une flamme éclairante. Sous l'influence de l'oxygène et du noir de platine, l'hydrure de valéryle se transforme rapidement en acide valérique ; tous les corps oxydants lui font subir la même transformation.

En présence de l'acide sulfhydrique et de l'ammoniaque, l'hydrure de valéryle donne un produit solide cristallisable, qui probablement est l'homologue de la thialdine.

Ce composé s'unit immédiatement aux bisulfites alcalins, à la manière de l'aldéhyde ordinaire et forme des produits très-nettement déterminés.

La composition de l'hydrure de valéryle est exprimée par la formule

$$C^{10}H^{10}O^{2} = 4 \text{ vol. vap.}$$

HYDRURE D'ŒNANTHYLE, OU ALDÉHYDE ŒNANTHYLIQUE.

Éq. = 1425 ou 114.

§ 1216. Ce produit s'obtient par la distillation sèche de l'huile de ricin. Le liquide condensé dans le récipient est très-complexe, il se compose d'hydrure d'œnanthyle, d'acide œnanthylique, d'un peu d'acroléine, ainsi que des acides gras solides qui ont pu se trouver entraînés. Pour retirer de ce mélange l'aldéhyde œnanthylique, on l'agite avec une dissolution alcaline qui ne dissout que les acides, on purifie l'huile insoluble par une digestion sur du chlorure de calcium et par la rectification.

Il est préférable, après avoir traité le produit brut de la distillation par du carbonate de soude, d'agiter l'huile surnageante avec une dissolution concentrée de bisulfite de soude; on obtient de cette façon une belle combinaison cristallisée qu'on purifie par de nouvelles cristallisations et dont on isole l'hydrure d'œnanthyle en la décomposant à chaud par de l'eau aiguisée d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique.

§ 1217. L'hydrure d'œnanthyle est un liquide incolore, très-limpide, d'une odeur pénétrante et aromatique; sa saveur, d'abord sucrée, présente un arrière-goût fort âcre. Insoluble dans l'eau, ce produit se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Sa densité est de 0,827 à 17 degrés. La densité de sa vapeur est de 4,170; il bout vers 156 degrés.

L'hydrure d'œnanthyle se combine à l'eau lorsqu'on l'expose humide à l'action d'un froid prolongé: on obtient ainsi des cristaux parfaitement définis qui renferment 1 équivalent d'eau pour 1 équivalent d'hydrure d'œnanthyle.

L'hydrure d'œnanthyle absorbe rapidement l'oxygène sous l'influence du noir de platine et se convertit en acide œnanthylique; la même transformation se produit sous l'influence des corps oxydants, tels que l'acide azotique, l'acide chromique, ou, ce qui revient au même, sous l'influence d'un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse. Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à l'hydrure d'œnanthyle et qu'on verse dans la liqueur une dissolution d'azotate d'argent, il se produit une masse blanche qui se décompose, à l'aide de la chaleur, en produisant un miroir métal-

lique analogue à celui que fournit l'aldéhyde dans les mêmes circonstances.

Le gaz ammoniac sec est vivement absorbé par l'hydrure d'œnanthyle ; la matière s'échauffe notablement, ce qui semble bien indiquer qu'il s'est produit une combinaison, mais celle-ci ne paraît pas présenter une grande stabilité.

Sous l'influence simultanée de l'acide sulfhydrique et de l'ammoniaque, l'hydrure d'œnanthyle donne un produit huileux, pesant, doué d'une odeur sulfurée désagréable, mais qui ne présente aucun caractère défini.

L'hydrure d'œnanthyle s'unit aux bisulfites alcalins avec dégagement de chaleur, et forme des combinaisons nettement cristallisées.

Une dissolution très-concentrée de potasse caustique dédouble l'hydrure d'œnanthyle en acide œnanthylique, qui s'unit à la matière alcaline, et en une huile plus riche en carbone qu'on considère comme l'alcool œnanthylique, mais cette réaction ne paraît pas parfaitement nette.

La composition de l'hydrure d'œnanthyle est représentée par la formule

$$C^{14}H^{14}O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

HYDRURE DE RUTYLE, OU ALDÉHYDE RUTIQUE.

Éq. = 1950 ou 156.

§ 1218. Ce composé forme la presque totalité de l'essence de rue du commerce. Cette dernière, purifiée par quelques rectifications, possède un point d'ébullition fixe à 228 degrés. Elle se solidifie vers 2 degrés au-dessous de zéro, affectant alors la forme de lamelles brillantes entièrement analogues à l'essence d'anis concrète. Son odeur est désagréable ; sa saveur, âcre et aromatique, présente un arrière-goût d'amertume. La densité de l'hydrure de rutyle est de 0,837 à 18 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 5,83.

Lorsqu'on fait passer du gaz ammoniac sec à travers une dissolution alcoolique d'hydrure de rutyle placée dans un mélange réfrigérant, il se sépare une matière cristalline qui se liquéfie à 0 degré en régénérant l'ammoniaque et l'hydrure de rutyle. Chauffé

avec du chlorure de zinc fondu, ce produit se décompose en donnant un hydrogène carboné. L'hydrure de rutyle s'unit aux bisulfites alcalins, avec lesquels il forme des combinaisons cristallisées.

L'acide sulfurique concentré dissout l'hydrure de rutyle en prenant une couleur d'un rouge brun; de l'eau ajoutée à la liqueur acide en sépare l'hydrure de rutyle inaltérée. L'acide azotique du commerce l'oxyde promptement à l'aide d'une faible élévation de température; le principal produit de cette réaction est de l'acide pélargonique. Si l'on modère la réaction, on obtient une quantité notable d'acide rutique; prolonge-t-on au contraire l'action de l'acide azotique, on obtient une série d'acides homologues, inférieurs à l'acide pélargonique.

Une dissolution aqueuse d'azotate d'argent n'est pas sensiblement attaquée par l'hydrure de rutyle. Une dissolution d'azotate d'argent ammoniacale est promptement réduite au contraire, de l'argent métallique se dépose et recouvre la surface du liquide, ainsi que les parois du vase, d'une pellicule miroitante.

Lorsqu'on fait passer un excès de gaz chlorhydrique à travers une dissolution alcoolique d'hydrure de rutyle, ce produit se trouve modifié moléculairement. Si l'on traite par l'eau la liqueur acide, il se sépare une huile qui, lavée avec de l'eau alcalisée, puis rectifiée, possède une odeur de fruits très-suave, bien différente de l'odeur désagréable de l'hydrure de rutyle. Cette huile étant refroidie cristallise, et les cristaux ne fondent qu'à + 13 degrés. Ce produit, qui présente exactement le même point d'ébullition et la même composition que l'hydrure de rutyle; n'en diffère qu'en ce qu'il se dissout à froid très-aisément dans l'acide sulfurique concentré sans se colorer, en donnant un acide copulé. L'hydrure de rutyle ne produit rien de semblable.

La composition de l'hydrure de rutyle est exprimée par la formule

$$C^{20}H^{20}O^{2} = 4 \text{ vol. vap.}$$

On connaît encore d'autres produits appartenant à ce groupe dont je pourrais vous donner la description, mais celle-ci serait sans profit, car je n'aurais en quelque sorte qu'à répéter ce que je viens de vous dire à l'égard des composés précédents.

Nous allons examiner maintenant des composés qui se rattachent aux divers groupes d'alcoolides que nous avons décrits sommairement dans le chapitre précédent.

DEUXIÈME GROUPE.

Formule générale.............. $C^{2m}H^{2m-2}O^2$.

Dérivés des alcools de la forme.... $C^{2m}H^{2m}O^2$.

ACROLÉINE (ALDÉHYDE ALLYLIQUE). Éq. = 700 ou 56.

§ 1219. A l'alcool allylique se rattache un composé connu depuis longtemps sous le nom d'acroléine, qui présente à son égard des relations semblables à celles qu'on observe entre l'aldéhyde et l'alcool vinique. Ce corps, qui constitue la vapeur âcre qui se développe dans la distillation des graisses et des huiles grasses, peut s'obtenir avec facilité par l'action des corps avides d'eau sur la glycérine, tels que l'acide phosphorique anhydre ou le bisulfate de potasse.

A cet effet, on introduit dans une cornue spacieuse un mélange de glycérine et de bisulfate de potasse dont on élève graduellement la température jusqu'à ce que la réaction se manifeste. Le produit de la distillation vient se condenser dans un récipient refroidi fortement, à la tubulure duquel on adapte un long tube destiné à conduire dans une bonne cheminée les vapeurs non condensées qui irritent vivement les yeux. Le produit distillé se sépare en deux couches, dont la supérieure est l'acroléine impure. On la sépare par décantation, puis on la fait digérer sur de la litharge jusqu'à ce qu'il ne se manifeste plus de réaction acide. On distille enfin ce produit au bain-marie, non sans l'avoir préalablement desséché sur du chlorure de calcium fondu. Comme cette substance s'oxyde très-rapidement à l'air, il est important d'opérer dans des appareils bien secs remplis d'acide carbonique ou d'hydrogène.

La composition de l'acroléine est représentée par la formule

$$C^6H^4O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

Sa formation, au moyen de la glycérine, peut s'expliquer faci-

lement au moyen de l'équation suivante :

$$\underbrace{C^6H^8O^6}_{\text{Glycérine.}} - 4HO = \underbrace{C^6H^4O^2}_{\text{Acroléine.}}.$$

A l'état de pureté, l'acroléine est un liquide incolore, plus léger que l'eau, limpide et très-réfringent. Sa saveur est brûlante. Sa vapeur irrite fortement les yeux et les organes respiratoires; délayée dans beaucoup d'air, son odeur n'est pas désagréable. Elle bout à 52 degrés.

Elle exige 40 parties d'eau pour se dissoudre, l'alcool et l'éther la dissolvent en plus forte proportion. Récemment préparée, sa dissolution est neutre, mais elle s'acidifie rapidement au contact de l'air.

Elle tend, à la manière de l'aldéhyde, à se modifier isomériquement et beaucoup plus promptement encore. Dans l'espace de quelques jours elle se convertit en effet, même dans des vases fermés, en une substance blanche floconneuse à laquelle M. Redtenbacher donne le nom de *disacryle*. Elle se concrète même quelquefois immédiatement après sa préparation dans des tubes scellés à la lampe.

Lorsqu'on la mélange avec de la potasse ou de la soude caustique, son odeur irritante disparaît pour faire place à celle de la cannelle et l'on obtient des produits résineux.

Du gaz ammoniac dirigé dans une solution éthérée d'acroléine détermine la formation d'une substance blanche et indifférente, en même temps que toute odeur disparaît.

Le chlore et le brome l'attaquent en donnant naissance à des huiles pesantes, qui sont probablement des produits de substitution.

L'acroléine, de même que l'aldéhyde, se trouve placée sur la limite des acides et des corps neutres; ajoute-t-on à sa solution aqueuse de l'azotate d'argent, on obtient un précipité blanc dont la composition est probablement exprimée par la formule

$$C^6H^3AgO^2.$$

Mais bientôt ce précipité se réduit spontanément en produisant de l'acrylate.

Tous les corps qui cèdent facilement de l'oxygène transforment l'acroléine en acide allylique (acrylique). Telle est la manière d'être de l'acide azotique, de l'oxyde d'argent, etc. Avec ce dernier, l'action est très-vive, il se réduit promptement en développant assez de chaleur pour faire entrer en ébullition et vaporiser une partie de l'acroléine; il se produit en même temps de l'acrylate d'argent qui demeure en dissolution.

Cette substance, beaucoup plus altérable encore que l'aldéhyde, nous présente, comme on voit, avec elle, dans ses réactions, une très-grande analogie.

TROISIÈME GROUPE.

Formule générale.............. $C^{2m}H^{2m-8}O^2$.
Dérivés des alcools de la forme.. $C^{2m}H^{2m-6}O^2$.

HYDRURE DE BENZOÏLE, OU ALDÉHYDE BENZOÏQUE.

Éq. = 1325 ou 106.

§ 1220. Ce composé se produit dans un grand nombre de circonstances; on l'obtient de la façon la plus commode et le plus abondamment possible en soumettant les amandes amères à la distillation avec de l'eau. Ce produit ne préexiste pas dans ces semences, il résulte de l'action d'un ferment particulier auquel on donne le nom de *synaptase*, sur un principe cristallisable contenu dans les amandes, l'*amygdaline*, qu'on peut facilement en extraire en les traitant par l'alcool. Ce même ferment existe dans les amandes douces, qui ne diffèrent des précédentes que par l'absence de l'amygdaline.

La formation de l'hydrure de benzoïle par la fermentation de l'amygdaline peut facilement s'expliquer au moyen de l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{40}H^{27}AzO^{22}}_{\text{Amygdaline.}} + 4\,HO = \underbrace{C^{14}H^6O^2}_{\text{Hydrure de benzoïle.}} + \underbrace{C^2AzH}_{\text{Acide cyanhydriq.}} + \underbrace{2(C^{12}H^{12}O^{12})}_{\text{Glucose.}}$$

Pour obtenir l'essence d'amandes amères, on forme une bouillie claire avec du tourteau d'amandes amères et de l'eau ; on introduit le mélange dans un alambic et on l'abandonne à la macération

pendant vingt-quatre heures environ, après quoi l'on procède à la distillation. Afin que la matière ne s'attache pas aux parois et ne produise pas d'huile empyreumatique qui viendrait altérer la substance qu'on se propose de recueillir, il est avantageux d'effectuer la distillation au moyen de la vapeur d'eau qu'on oblige à traverser la bouillie précédente. On recueille alors un mélange d'essence et d'eau renfermant une proportion très-appréciable d'acide cyanhydrique. On sépare l'essence de l'eau par décantation. L'eau qui surnage est saturée d'essence ; on peut en recueillir une nouvelle portion en soumettant ce liquide à l'action d'une distillation ménagée.

L'essence qu'on recueille ainsi n'est pas pure, elle retient tout à la fois de l'acide cyanhydrique et de l'acide benzoïque. Pour la purifier, il faut la soumettre à une distillation fractionnée en rejetant les produits recueillis au commencement et à la fin de l'opération.

On peut également la débarrasser des acides cyanhydrique et benzoïque, en l'agitant vivement avec un lait de chaux, puis avec une dissolution de protochlorure de fer. On sépare ensuite l'essence des parties aqueuses à l'aide d'une pipette, puis on la rectifie sur de la chaux vive.

Les feuilles, l'écorce, les noyaux et les amandes de l'abricotier, du prunier, du pêcher, du merisier, etc., fournissent également de l'hydrure de benzoïle lorsqu'on les distille avec de l'eau.

§ 1221. Purifié, l'hydrure de benzoïle est un liquide huileux, incolore, réfractant fortement la lumière ; sa saveur est âcre et aromatique, son odeur diffère peu de celle de l'essence brute d'amandes amères. Sa densité est de 1,043. La densité de sa vapeur est de 3,731. Il bout à 180 degrés. Il prend feu par l'approche d'un corps en combustion et brûle avec une flamme fuligineuse. Peu soluble dans l'eau, ce composé se dissout en toute proportion dans l'alcool et dans l'éther.

Lorsqu'on fait passer ses vapeurs à travers un tube rempli de pierre ponce et chauffé au rouge, ce composé se dédouble en oxyde de carbone et benzine, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$C^{14}H^{6}O^{2} = 2CO + C^{12}H^{6}.$$

Abandonné au contact de l'air, surtout lorsqu'il est humide,

l'hydrure de benzoïle en absorbe l'oxygène et se transforme totalement en une matière blanche, cristallisée en aiguilles satinées qui présentent tous les caractères de l'acide benzoïque.

Chauffé avec de l'hydrate de potasse solide, il dégage de l'hydrogène et se convertit en benzoate alcalin, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{14}H^{6}O^{2}}_{\text{Hydrure de benzoïle.}}+(KO, HO)=\underbrace{C^{14}H^{5}O^{3}, KO}_{\text{Benzoate de potasse.}}+2H.$$

Il disparaît dans une dissolution alcoolique de potasse; si l'on évite l'accès de l'air, il se précipite du benzoate sous la forme de paillettes cristallines; de l'eau ajoutée à la liqueur alcaline sépare une matière huileuse, qui n'est autre chose que l'alcool benzoïque, ainsi que nous l'avons établi § 1205. La formation de ce produit peut s'expliquer au moyen de l'équation suivante :

$$\underbrace{2(C^{14}H^{6}O^{2})}_{\text{Hydrure de benzoïle.}}+KO, HO=\underbrace{C^{14}H^{8}O^{2}}_{\text{Alcool benzoïque.}}+\underbrace{C^{14}H^{5}O^{3}, KO.}_{\text{Benzoate de potasse.}}$$

Lorsque l'hydrure de benzoïle est chargé d'acide cyanhydrique, ainsi qu'il arrive pour l'essence d'amandes amères brutes, il se convertit, sous l'influence de la potasse, en une substance isomère à laquelle on donne le nom de *benzoïne*. Cette dernière, qui possède exactement la composition centésimale de l'hydrure de benzoïle, n'en diffère probablement que par la condensation de ses éléments.

L'acide azotique ordinaire ne transforme qu'avec peine l'hydrure de benzoïle en acide benzoïque, même à la température de l'ébullition. L'acide nitrique fumant le dissout à la température ordinaire en dégageant beaucoup de chaleur. Ajoute-t-on de l'eau à la dissolution, il se sépare une huile jaunâtre qui ne tarde pas à se concréter. Cette dernière, à laquelle on donne le nom d'*hydrure de nitrobenzoïle*, ne diffère, en effet, de l'hydrure normal que par la substitution de 1 équivalent de vapeur nitreuse à la place de 1 équivalent d'hydrogène.

L'acide sulfurique fumant forme avec l'hydrure de benzoïle une combinaison particulière susceptible de produire quelques sels cris-

tallisables dont la composition n'est pas bien définie; il se forme en outre, dans certaines circonstances qui n'ont pas été suffisamment appréciées, des cristaux d'un corps neutre, insoluble dans l'eau, qu'on considère comme formé de la combinaison de 1 équivalent d'acide benzoïque et de 2 équivalents d'hydrure de benzoïle, auquel on donne pour cette raison le nom de *benzoate d'hydrure de benzoïle*.

L'ammoniaque produit par sa réaction sur l'hydrure de benzoïle différents composés dont le plus important, désigné sous le nom d'*hydrobenzamide*, s'obtient par une élimination d'eau formée aux dépens de l'oxygène de l'hydrure et de l'hydrogène de l'ammoniaque.

Il est facile de se rendre compte de la production de cette substance au moyen de l'équation suivante :

$$3(C^{14}H^{6}O^{2}) + 2\,AzH^{3} = C^{42}H^{18}Az^{2} + 6HO.$$

Cette substance, au contact d'une dissolution aqueuse de potasse bouillante, se change, par une simple transposition moléculaire, en un produit isomérique doué de propriétés alcalines très-faibles, susceptible de former avec les acides des sels cristallisables, qu'on désigne sous le nom d'*amarine*. Cette manière d'agir de l'ammoniaque établit une distinction des plus nettes entre l'hydrure de benzoïle et ses homologues et les aldéhydes du premier groupe.

L'aniline et les différentes bases ammoniacales se comportent d'une manière semblable avec l'hydrure de benzoïle.

L'acide sulfydrique et le sulfhydrate d'ammoniaque donnent, par leur réaction sur l'hydrure de benzoïle, naissance à des composés sulfurés de nature particulière qui ne diffèrent de ce produit qu'en ce que l'oxygène s'y trouve remplacé par une quantité de soufre équivalente.

L'acide cyanhydrique forme avec l'hydrure de benzoïle une combinaison représentée par la formule

$$C^{14}H^{6}O^{2},\ C^{2}AzH.$$

Lorsqu'on évapore cette combinaison avec une dissolution aqueuse de gaz chlorhydrique, elle se transforme en fixant les éléments de l'eau en *acide formobenzoïlique* et ammoniaque.

C'est ce qu'exprime l'équation suivante :

$$C^{14}H^{6}O^{2}, C^{2}AzH + 4HO = AzH^{3} + C^{16}H^{8}O^{6}.$$

Les bisulfites alcalins forment avec l'hydrure de benzoïle des composés cristallisables et solubles dans l'eau ; on peut utiliser avec profit cette observation pour séparer l'hydrure de benzoïle de quelques huiles étrangères qui pourraient le souiller.

Le chlore et le brome agissent énergiquement sur l'hydrure de benzoïle, en donnant naissance à des produits de substitution; l'iode n'exerce aucune action.

Le perchlorure de phosphore attaque l'hydrure de benzoïle avec une extrême énergie; il se produit de l'oxychlorure de phosphore, ainsi qu'un composé qui ne diffère de l'hydrure de benzoïle qu'en ce que les 2 équivalents de l'oxygène de cette substance s'y trouvent remplacés par 2 équivalents de chlore. On donne à ce produit le nom de *chlorobenzol*. Sa formation s'explique facilement au moyen de l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{14}H^{6}O^{2}}_{\text{Hydrure de benzoïle}} + PhCl^{5} = PhCl^{3}O^{2} + \underbrace{C^{14}H^{6}Cl^{2}}_{\text{Chlorobenzol}}.$$

Ce dernier produit, traité par des dissolutions alcooliques de sulfures alcalins, échange tout son chlore pour une proportion équivalente de soufre, et donne naissance à un produit cristallisable en belles écailles blanches d'apparence nacrée, qu'on désigne sous le nom de *sulfobenzol*.

Ce même chlorobenzol régénère de l'hydrure de benzoïle lorsqu'on le chauffe avec des oxydes de mercure et d'argent ; l'action est des plus vives. La composition de l'hydrure de benzoïle est représentée par la formule

$$C^{14}H^{6}O^{2} = 4 \text{ vol. vap.}$$

Ce chlorobenzol, qu'on peut considérer comme le benzol bichloré, se transforme, au contact de l'acétate d'argent, en chlorure et en diacétate de benzoglycol, d'où l'on peut extraire le glycol benzoïque au moyen de la potasse.

HYDRURE DE CUMYLE, OU ESSENCE DE CUMIN.

Éq. = 1850 ou 148.

§ 1222. Ce produit, que renferme la graine du cumin, est accompagné dans la semence d'un hydrogène carboné liquide dont on le sépare au moyen de la distillation. A cet effet, on introduit l'essence brute dans une cornue qu'on chauffe au bain d'huile entre 200 et 210 degrés, et continuant l'opération jusqu'à ce qu'il ne passe plus rien. On change alors de récipient, et l'on distille le résidu dans un courant d'acide carbonique. Il est préférable d'agiter l'essence de cumin brute avec une solution moyennement concentrée d'un bisulfite alcalin ; on obtient alors une masse cristallisable qu'on sépare des matières étrangères en la comprimant entre des doubles de papier buvard ; on met ensuite en liberté l'hydrure de cumyle pur, en chauffant les cristaux avec une dissolution étendue de potasse caustique ou d'un carbonate alcalin.

§ 1223. A l'état de pureté, c'est un liquide de couleur légèrement ambrée, présentant l'odeur forte et désagréable du cumin et doué d'une saveur âcre et brûlante. Il bout à 220 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 5,240.

Maintenu pendant un certain temps au contact de l'air à une température voisine de son point d'ébullition, il s'altère, se colore et se résinifie en produisant une certaine quantité d'acide cuminique.

L'hydrate de potasse solide le transforme rapidement à la température de 200 degrés en acide cuminique. Cette tranformation, entièrement calquée sur celle que produit l'hydrure de benzoïle, peut s'exprimer au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^{20}H^{12}O^{2}}_{\text{Hydrure de cumyle.}} + (KO, HO) = \underbrace{C^{20}H^{11}O^{3}, KO}_{\text{Cuminate de potasse}} + 2H.$$

Tous les corps oxydants, tels que l'acide azotique étendu, l'acide chromique, le mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, le chlore humide, etc., tranforment pareillement l'hydrure de cumyle en acide cuminique.

Le potassium attaque l'hydrure de cumyle à l'aide d'une douce chaleur. De l'hydrogène se dégage, et l'on obtient une masse gé-

latineuse amorphe, qui ne diffère de l'hydrure de cumyle que par la substitution de 1 molécule de potassium à 1 molécule d'hydrogène, et qu'on désigne pour cette raison sous le nom de *cumylure de potassium*.

Le chlore et le brome agissent énergiquement sur l'hydrure de cumyle en donnant naissance à des produits dérivés par substitution.

Les bisulfites alcalins se combinent avec ce produit comme avec l'hydrure de benzoïle en donnant des produits cristallisés.

L'acide sulfhydrique et le sulfhydrate d'ammoniaque réagissent pareillement sur l'hydrure de cumyle en le transformant en des produits qui n'en diffèrent qu'en ce que tout l'oxygène s'y trouve remplacé par une quantité de soufre équivalente.

Enfin le perchlorure de phosphore agit très-énergiquement sur l'hydrure de cumyle, en le transformant en *chlorocumol*, homologue du chlorobenzol.

La composition de l'hydrure de cumyle est exprimée par la formule

$$C^{20}H^{12}O^{2}.$$

§ 1224. On rencontre dans plusieurs graines de la famille des Ombellifères, et notamment dans l'anis, la badiane, le fenouil, l'estragon, des produits huileux dont la composition est entièrement identique à l'hydrure de cumyle, mais dont la constitution et les propriétés sont essentiellement différentes.

QUATRIÈME GROUPE.

Formule générale............. $C^{2m}H^{2m-8}O^{4}$.

Dérivés des alcools de la forme.. $C^{2m}H^{2m-6}O^{4}$.

HYDRURE D'ANISYLE (ALDÉHYDE ANISIQUE).

Éq. = 1700 ou 136.

§ 1225. Ce composé, qui est à l'acide anisique ce que l'aldéhyde est à l'acide acétique, s'obtient lorsqu'on fait réagir l'acide azotique très-affaibli sur l'essence d'anis concrète. La production de cette substance est toujours accompagnée de la formation d'une certaine quantité d'acide oxalique, ce qu'il est facile de com-

prendre à l'inspection de l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{20}H^{12}O^{2}}_{\text{Essence d'anis.}} + 12O = \underbrace{C^{16}H^{8}O^{4}}_{\text{Hydrure d'anisyle.}} + \underbrace{C^{4}H^{2}O^{8}}_{\text{Acide oxalique.}} + 2HO.$$

C'est un liquide pesant, de couleur ambrée, dont la densité est de 1,09. Son odeur aromatique rappelle celle du foin. Il bout sans éprouver d'altération entre 253 et 255 degrés. L'eau le dissout à peine, l'alcool et l'éther le dissolvent au contraire en toutes proportions.

L'hydrate de potasse l'attaque à l'aide de la chaleur avec dégagement d'hydrogène et production d'anisate. Le contact de l'air le change pareillement en acide anisique; cette conversion est plus rapide sous l'influence du noir de platine.

L'acide azotique faible convertit l'hydrure d'anisyle en acide anisique; si l'acide est plus concentré et qu'on maintienne l'ébullition pendant quelque temps, on obtient de l'acide nitranisique. L'acide azotique fumant transforme l'hydrure d'anisyle en un produit cristallisable.

Le chlore et le brome l'attaquent vivement; il se forme dans ce cas des dérivés par substitution.

L'ammoniaque concentrée le convertit avec le temps en *anishydramide*. Cette dernière, bouillie avec une solution de potasse, se change en un produit isomère doué de propriétés basiques auquel on donne le nom d'*anisidine*.

La composition de l'hydrure d'anisyle est exprimée par la formule

$$C^{16}H^{8}O^{4} = 4 \text{ vol. vap.}$$

HYDRURE DE SALICYLE, OU ALDÉHYDE SALICYLIQUE.

Éq. = 1525 ou 122.

§ 1226. Ce produit, retiré pour la première fois des fleurs de la reine des prés (*Spiræa ulmaria*) par M. Pagenstecher, pharmacien à Berne, a été reproduit artificiellement par M. Piria, en faisant réagir un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse sur la salicine, substance cristallisable contenue dans l'écorce de certains saules. Les proportions suivantes, indiquées par

M. Ettling, fournissent les meilleurs résultats. Ces proportions sont :

Salicine....................	3	parties.
Bichromate de potasse......	3	»
Acide sulfurique concentré...	4 ½	»
Eau........................	36	»

On mélange intimement le bichromate de potasse avec la salicine, et, après y avoir versé les deux tiers de l'eau, on y ajoute l'acide sulfurique étendu de l'autre tiers, puis on agite encore une fois. Il se manifeste bientôt une action qui se traduit par un dégagement gazeux, faible mais constant, qui dure environ trois quarts d'heure. Le liquide prend en même temps une couleur émeraude et s'échauffe; dès que cette première réaction a cessé, on chauffe la cornue qui contient le mélange à l'aide de quelques charbons, et l'on conduit l'opération avec une très-grande lenteur.

Le liquide condensé dans le récipient forme deux couches, dont l'inférieure est une matière huileuse, de couleur ambrée, qui constitue l'hydrure de salicyle brut. Le résidu de la cornue renferme une dissolution d'alun de chrome que surnage une matière résineuse, provenant d'une altération secondaire de l'hydrure de salicyle. En employant la méthode précédente, on retire de 240 grammes de salicine environ 60 grammes d'hydrure de salicyle, c'est-à-dire à peu près le quart.

D'après Wœhler, on peut remplacer avec avantage, au point de vue économique, la salicine pure par l'extrait aqueux de l'écorce de saule.

§ 1227. A l'état de pureté, l'hydrure de salicyle se présente sous la forme d'une huile ambrée se colorant promptement en rouge intense au contact de l'air. Son odeur aromatique et agréable ressemble à celle de l'essence d'amandes amères. Sa saveur est âcre et brûlante. Sa densité est de 1,173 à 13 degrés; la densité de sa vapeur est égale à 4,276. Il bout à 196 degrés et se concrète par un froid de 1 degré.

L'eau dissout une quantité notable d'hydrure de salicyle. Cette dissolution, qui n'exerce aucune action sur la teinture du tournesol, colore en rouge violacé très-intense les sels de peroxyde de fer. L'alcool et l'éther le dissolvent en fortes proportions.

Les alcalis caustiques dissolvent l'hydrure de salicyle en for-

mant des composés cristallisables qui s'altèrent promptement au contact de l'atmosphère. Chauffé avec de la potasse solide, il produit un dégagement abondant de gaz hydrogène avec formation de salicylate de potasse.

Cette transformation s'exprime au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^{14}H^6O^4}_{\text{Hydrure de salicyle}} + (KO, HO) = \underbrace{C^{14}H^5O^5, KO}_{\text{Salicylate de potasse.}} + 2H.$$

L'hydrure de salicyle chasse l'acide carbonique des carbonates alcalins et produit des salicylures métalliques. Le potassium agit sur l'hydrure de salicyle à l'aide d'une douce chaleur, met en liberté de l'hydrogène, et donne encore naissance à du salicylure de potassium.

Le chlore et le brome transforment l'hydrure de salicyle en produits cristallisables, qui n'en diffèrent que par la substitution de 1 équivalent de l'un ou de l'autre de ces corps à la place de 1 équivalent d'hydrogène. L'iode n'exerce pas d'action sur cette substance. L'hydrogène auquel se substituent le chlore ou le brome n'est pas le même que celui que remplace le potassium, et ce qui le prouve, c'est qu'après cette substitution, les dérivés sont encore susceptibles d'échanger 1 équivalent d'hydrogène contre 1 équivalent de métal. On doit donc considerer ces composés comme des hydrures de *chlorosalicyle* ou de *bromosalicyle*.

L'acide azotique fumant transforme à froid l'hydrure de salicyle en un produit cristallisé, qui n'en diffère que par la substitution de 1 équivalent de vapeur nitreuse à 1 équivalent d'hydrogène.

Les bisulfites alcalins forment avec l'hydrure de salicyle des composés cristallisés, analogues à ceux que produisent les hydrures de benzoïle et de cumyle.

L'ammoniaque convertit l'hydrure de salicyle en un composé, qu'on désigne sous le nom de *salhydramide*, dont le mode de formation et la composition correspondent de la manière la plus parfaite à l'hydrobenzamide. La réaction s'explique au moyen de l'équation

$$\underbrace{3(C^{14}H^6O^4)}_{\text{Hydrure de salicyle.}} + 2AzH^3 = 6HO + \underbrace{C^{42}H^{18}Az^2O^6}_{\text{Salhydramide.}}.$$

Le sulfhydrate d'ammoniaque transforme l'hydrure de salicyle en un produit d'apparence résinoïde, qui n'en diffère qu'en ce que la moitié de l'oxygène s'y trouve remplacée par une proportion équivalente de soufre.

La composition de l'hydrure de salicyle est exprimée par la formule

$$C^{14}H^{6}O^{4} = 4 \text{ vol. vap.}$$

Ce composé possède, comme on le voit, la même composition que l'acide benzoïque, et l'état de condensation des éléments s'y trouve exactement le même. Tous deux forment en outre avec les bases des sels qui présentent la même composition, mais leurs réactions sont essentiellement différentes; c'est encore là un de ces curieux exemples d'isomérie que nous présente si fréquemment l'étude des matières organiques.

FURFUROL. Éq. = 1200 ou 96.

§ 1228. Nous rapporterons à ce même groupe le furfurol (dérivé des mots latins *furfur*, son, et *oleum*, huile) qui prend naissance toutes les fois qu'on distille avec de l'acide sulfurique étendu le son, la farine de blé, le tourteau de graine de lin, la sciure de bois, etc.

C'est une huile incolore au moment de sa préparation, mais qui noircit promptement au contact de l'air. Son odeur participe de celle des huiles de cannelle et d'amandes amères. Sa densité est de 1,168 à 15 degrés. Elle bout à 162°,5.

L'eau en dissout beaucoup à froid; l'alcool la dissout bien plus abondamment.

L'acide sulfurique pur la dissout à froid sans l'altérer; à chaud il la charbonne. L'acide azotique la convertit en acide oxalique.

Le chlore et le brome l'altèrent profondément et donnent naissance à des produits résinoïdes.

L'oxyde d'argent le convertit par ébullition avec l'eau en pyromucate.

Les sulfites alcalins forment avec ce produit des combinaisons cristallisées comme avec les autres aldéhydes. Mais de toutes ses réactions, la plus caractéristique c'est la manière dont il se comporte avec l'ammoniaque. Abandonné pendant quelques heures

dans un flacon avec de l'ammoniaque liquide, il se transforme en une substance solide et cristallisée, c'est la *furfuramide*. Traité par les acides, ce produit régénère le furfurol; mais bouilli avec une dissolution étendue de potasse, il se change, à la manière de l'hydrobenzamide, en une substance basique magnifiquement cristallisée qu'on désigne sous le nom de *furfurine*.

Le sulfhydrate d'ammoniaque convertit le furfurol en une substance amorphe qui n'en diffère que parce que l'oxygène est remplacé par du soufre : c'est le *thiofurfol*.

La composition du furfurol est représentée par la formule

$$C^{10}H^{4}O^{4} = 4 \text{ vol. vap.}$$

§ 1229. Si nous jetons un coup d'œil sur les composés dont nous venons de tracer l'histoire, nous reconnaîtrons facilement que ces aldéhydes si variées, quoique présentant un très-grand nombre de propriétés communes, se scindent néanmoins en deux groupes parfaitement distincts. A la tête des premiers vient se placer l'aldéhyde vinique; à la tête des seconds, l'aldéhyde benzoïque.

L'aldéhyde vinique et ses congénères forment avec les bisulfites alcalins des composés cristallisables, de même que celles du second groupe. Exposées au contact de l'air, elles fixent les unes et les autres 2 molécules d'oxygène et se transforment en acides volatils qui se correspondent parfaitement. Sous l'influence de l'hydrate de potasse et d'une température de 200 degrés, les unes et les autres dégagent de l'hydrogène en se tranformant en ces mêmes acides volatils; mais ce qui les distingue essentiellement l'une de l'autre, c'est d'une part l'action de l'ammoniaque et de l'autre l'action de l'acide sulfhydrique et du sulfhydrate d'ammoniaque. En effet, dans le premier cas, c'est-à-dire avec l'aldéhyde vinique, il se forme une combinaison pure et simple de l'aldéhyde avec le gaz alcalin, tandis que dans le second, c'est-à-dire dans celui de l'aldéhyde benzoïque, il y a formation d'eau et d'un produit azoté, de nature particulière, qui ne rappelle en rien l'aldéhyde primitive. Ce produit, dans le cas de l'aldéhyde vinique et de ses analogues, se comporte sous l'influence d'une lessive alcaline, à la manière de l'aldéhyde elle-même, au lieu qu'avec l'aldéhyde benzoïque et ses congénères il y a formation d'un alcaloïde

par un simple jeu d'isomérie. Tandis que dans le premier cas, avec l'acide sulfhydrique, on obtient un produit de composition analogue et de même groupement, avec les seconds on obtient bien encore un produit de composition analogue, mais dont le groupement est essentiellement différent. Enfin, avec le sulfhydrate d'ammoniaque, on obtient dans le premier cas des produits sulfurés, jouissant de propriétés basiques; dans le second, on n'obtient qu'un composé neutre amorphe d'apparence résinoïde.

ACÉTONES.

§ 1230. A ces composés si pleins d'intérêt viennent s'en rattacher d'autres, dont l'acétone peut être considérée comme le type, et que par suite on désigne sous le nom générique d'*acétones*. Nous n'entrerons ici dans aucun détail relativement à l'étude de ces différents produits aussi nombreux que les acides d'où ils dérivent. Je me contenterai de vous tracer, en quelques mots, l'histoire de l'acétone proprement dite; j'essayerai de vous expliquer sa constitution, et je m'efforcerai de vous faire saisir les liens qui existent entre les acétones et les aldéhydes.

Nous verrons dans le chapitre suivant que, lorsqu'on soumet à la distillation sèche l'acétate de chaux pur, il se dégage un liquide inflammable et très-volatil, auquel on a donné le nom d'*acétone*.

La formation de ce composé s'explique en vertu de l'équation

$$C^4H^3O^3, CaO = CO^2CaO + C^3H^3O.$$

Or, la formule précédente ne représentant que 2 volumes de vapeur, on a été conduit à la doubler pour avoir le véritable équivalent de l'acétone; on a, dans ce cas,

$$C^6H^6O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

L'action des acides sur cette substance avait conduit tout d'abord à la considérer comme un alcool analogue à l'alcool vinique, auquel on avait donné pour cette raison le nom d'*alcool mésitique*. L'acide sulfurique concentré dissout, en effet, l'acétone à froid, en s'échauffant, et formant un acide copulé semblable à l'acide sulfovinique, et de plus, lorsqu'on élève convenablement la température du mélange, il met en liberté deux composés volatils, dont l'un correspond à l'oxyde d'éthyle et l'autre au gaz oléfiant,

ces composés étant représentés par les formules

$$C^6H^5O \quad \text{et} \quad C^6H^4.$$

Mais lorsqu'on examine ces produits d'une manière plus attentive, on observe qu'il faut tripler la formule du carbure d'hydrogène, et le véritable équivalent de l'éther mésitique nous est encore inconnu, de telle sorte qu'en réalité il n'existe pas le moindre lien entre l'acétone et le groupe des alcools.

Or, lorsqu'on agite l'acétone avec du bisulfite de potasse ou de soude, il se sépare bientôt un composé cristallin entièrement analogue à celui que fournit l'aldéhyde vinique dans les mêmes circonstances. De même, sous l'influence de l'ammoniaque et de l'acide sulfhydrique, de l'ammoniaque et du sulfure de carbone, l'acétone se comporte à la manière de l'aldéhyde. On obtient en effet dans ces diverses circonstances des produits qui présentent l'analogie la plus parfaite avec ceux que fournit cette substance.

En se basant sur ces faits, MM. Gerhardt et Chancel ont été conduits à rapprocher ces deux substances et à considérer l'acétone comme dérivant de ce produit par la substitution de 1 molécule de méthyle à la place de 1 molécule d'hydrogène; on aurait ainsi :

Aldéhyde........ $C^4H^4O^2 = 4$ vol. vap.,
Acétone......... $C^4H^3(C^2H^3)O^2 = 4$ vol. vap.

Toutes les acétones pourraient, de même que l'acétone acétique, se rattacher à une aldéhyde correspondante. C'est ce que l'expérience démontre de la manière la plus nette. La butyrone, la valérone, etc., homologues de l'acétone, présentent en effet une constitution entièrement semblable à celle de cette substance.

Rien n'est plus simple aujourd'hui que d'expliquer la production de l'acétone? Supposons que, dans la formation de ce produit, il intervienne 2 molécules d'acétate, réagissant l'une sur l'autre, pour former une seule molécule de ce produit; il est évident qu'en distillant un mélange d'acétate et d'un autre sel formé d'un acide analogue, il doit se produire une acétone intermédiaire. Tel est le résultat auquel est arrivé M. Williamson en soumettant à la distillation un mélange d'acétate et de valérate alcalins, employés à équivalents égaux; il a obtenu, de la sorte, un produit, bouillant régulièrement à la température de 120 degrés, dont la

composition, représentée par la formule

$$C^{12}H^{12}O^2 = 4 \text{ vol. vap.},$$

est intermédiaire entre celle de l'acétone et de la valérone, et doit être exprimée de la manière suivante :

$$C^4H^3(C^8H^9)O^2 = 4 \text{ vol. vap.},$$

entièrement analogue à celle de l'acétone normale.

Plus récemment, en distillant un mélange de butyrate et d'acétate de chaux, M. Williamson a produit un composé liquide bouillant à 90 degrés, dont la composition intermédiaire entre la butyrone et l'acétone est exprimée par la formule

$$C^{10}H^{10}O^2 = C^5H^3(C^6H^7)O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

En distillant donc un acétate alcalin soit avec un sel alcalin, formé par un acide quelconque de cette série, soit avec un sel alcalin formé par un acide du groupe benzoïque, on doit obtenir une série de composés représentés par la formule générale

$$C^4H^3(C^{2m}H^{2m+1})O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

Il suit de là qu'en distillant avec un formiate alcalin un sel formé par l'un des acides volatils quelconques que nous étudierons dans le chapitre suivant, on doit reproduire l'aldéhyde correspondante à cet acide. Or, tel est le résultat remarquable auquel sont arrivés tout récemment MM. Piria et Limpricht, en soumettant à la distillation un mélange de benzoate et de formiate alcalins. Il se produit de l'acide carbonique qui s'unit à la base alcaline, tandis qu'il distille de l'huile d'amandes amères parfaitement pure. Un mélange de cuminate et de formiate alcalins fournit pareillement de l'hydrure de cumyle. Ces réactions fort curieuses peuvent s'exprimer au moyen des équations suivantes :

$$\left.\begin{matrix} C^{14}H^5\,O^3 \\ C^2\,H\,O^3 \end{matrix}\right\} 2KO = 2(CO^2, KO) + \underbrace{\left\{\begin{matrix} C^{14}H^5\,O^2, \\ H \end{matrix}\right.}_{\text{Hydrure de benzoïle}}$$

$$\left.\begin{matrix} C^{20}H^{11}O^3 \\ C^2\,H\,O^3 \end{matrix}\right\} 2KO = 2(CO^2, KO) + \underbrace{\left\{\begin{matrix} C^{20}H^{11}O^2. \\ H \end{matrix}\right.}_{\text{Hydrure de cumyle.}}$$

Cette réaction bien simple permet donc de passer d'un acide à l'aldéhyde qui lui correspond et par suite de remonter à l'alcool, puisque, ainsi que nous l'avons démontré dans un chapitre précédent, il suffit de faire agir sur l'hydrure de benzoïle ou sur l'hydrure de cumyle une dissolution alcoolique de potasse pour donner naissance aux alcools benzoïque et cuminique. Jusqu'à présent, il n'avait été possible que de faire l'inverse, c'est-à-dire de transformer par des combustions successives l'alcool en aldéhyde et cette dernière en acide.

Ces généralités sur les acétones suffisent, je crois, pour établir les liens qui rattachent ces composés aux aldéhydes. Quant à leur étude en particulier, nous ne saurions l'aborder avec un cadre aussi restreint que celui de cet ouvrage.

CHAPITRE CINQUANTE-SEPTIÈME.

ACIDES VOLATILS DÉRIVÉS DES ALCOOLS PAR OXYDATION.

Acides volatils à 4 équivalents d'oxygène dérivés de l'alcool vinique et de ses homologues $C^{2m}H^{2m+2}$. — Acide formique. — Acide acétique. — Acide propionique. — Acide butyrique. — Acide valérianique. — Acide caproïque. — Acide œnanthylique. — Acide caprylique. — Acide pélargonique. — Acide rutique. — Acide éthalique, ou palmitique. — Acide margarique. — Acide stéarique. = Acides volatils à 4 équivalents d'oxygène dérivés d'alcools représentés par la formule générale $C^{2m}H^{2m}O^2$. — Acide acrylique. — Acide angélique. — Acides oléique et élaïdique. = Acides aromatiques. — Acide benzoïque. — Acide toluique. — Acide cuminique. — Considérations sur les acides anhydres.

---

§ 1231. A chaque alcool correspond un acide particulier, n'en différant que par 2 molécules d'hydrogène en moins et par 2 molécules d'oxygène en plus. La conversion de chaque alcool en son acide correspondant peut s'opérer au moyen de divers procédés, mais principalement à l'aide de deux méthodes générales. La première consiste à mettre en présence les vapeurs de l'alcool et l'oxygène atmosphérique sous l'influence du noir de platine, de certains corps poreux ou de ferments particuliers ; dans la seconde, on fait réagir la chaux potassée sur l'alcool à une température de 200 à 240 degrés. Ces deux réactions s'expliquent au moyen des équations suivantes :

$$C^{2m}H^{2m+2}O^2 + 4O + Pt = Pt + 2HO + C^{2m}H^{2m}O^4,$$
$$C^{2m}H^{2m+2}O^2 + (KO, HO) = C^{2m}H^{2m-1}O^3, KO + 4H.$$

On peut encore leur donner naissance au moyen d'une réaction fort remarquable par sa généralité. Celle-ci consiste à faire bouillir l'éther cyanhydrique du terme alcoolique inférieur à celui que l'on considère, avec une lessive de potasse ou de soude. En effet

on a

$$C^{2m}H^{2m+1}, C^2Az + KO, HO = AzH^3 + C^{2m}H^{2m-1}O^3, KO.$$

Nous allons passer successivement en revue ces différents acides, en leur donnant une attention d'autant plus marquée, qu'ils présentent une plus grande importance.

PREMIER GROUPE.

Dérivés des alcools.... $C^{2m}H^{2m+2}O^2$.
Acides de la forme.... $C^{2m}H^{2m}O^4$.

ACIDE FORMIQUE. Éq. = 575 ou 46.

§ 1232. Cet acide, entrevu par Margraff vers le milieu du dernier siècle, ne fut bien connu que depuis les travaux de Berzelius, Göbel et Dœbereiner. On le rencontra, pour la première fois, dans les fourmis rouges : c'est de là qu'il tire son nom.

On peut l'obtenir en distillant ces insectes avec de l'eau, saturant la liqueur acide recueillie dans le récipient par du carbonate de soude, évaporant à sec et distillant le sel avec de l'acide sulfurique étendu de son poids d'eau.

Cette méthode, outre qu'elle est barbare, ne fournit d'ailleurs qu'une faible quantité de produits. On le prépare aujourd'hui de la manière la plus commode en faisant réagir un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse ou d'acide sulfurique et de bichromate de potasse sur un grand nombre de substances organiques, telles que les acides citrique, tartrique, la mannite, le sucre, la gomme, l'amidon, etc.

La distillation sèche de l'acide oxalique fournit également de l'acide formique; mais de tous les moyens qu'il est possible de mettre en œuvre pour obtenir cet acide, le meilleur est sans contredit celui qu'a publié récemment M. Berthelot, et qui consiste à soumettre à l'action d'une douce chaleur un mélange d'acide oxalique et de glycérine.

M. Berthelot propose d'opérer de la manière suivante :

On introduit dans une cornue d'environ 3 litres,

1 kilogramme d'acide oxalique du commerce;
1 kilogramme de glycérine sirupeuse;
100 à 200 grammes d'eau.

On adapte un récipient à la cornue, et l'on chauffe cette dernière à l'aide de quelques charbons, en ayant soin de ne pas dépasser la température de 100 degrés. Bientôt une vive effervescence se déclare, et de l'acide carbonique pur se dégage. Au bout de douze à quinze heures environ, tout l'acide oxalique est décomposé; la moitié de son carbone s'est dégagée sous forme d'acide carbonique; une petite quantité d'eau chargée d'acide formique a distillé, tandis que la presque totalité de cet acide reste dans la cornue, dissous dans la glycérine inaltérée.

On verse alors dans la cornue $\frac{1}{2}$ litre d'eau, puis on distille en remplaçant ce liquide au fur et à mesure qu'il se volatilise, et l'on continue l'opération jusqu'à ce qu'on ait recueilli 6 à 7 litres de liquide distillé. A ce moment, la totalité de l'acide formique a passé dans le récipient; on le traite par le carbonate de plomb, puis on fait cristalliser le formiate, qu'on décompose ensuite par l'acide sulfhydrique.

Trois kilogrammes d'acide oxalique du commerce ont fourni par ce procedé $1^k,05$ d'acide formique au maximum de concentration, résultat qui se confond sensiblement avec celui qu'indique la théorie.

L'acide cyanhydrique peut encore se transformer en acide formique sous l'influence de l'eau et des acides puissants, ainsi que l'exprime l'équation suivante. On a, en effet,

$$C^2AzH + A, HO + 4HO = \bar{A}, AzH^4O + C^2HO^3, HO.$$

Les bases alcalines se comporteraient d'une manière analogue.

Enfin, tout récemment, M. Berthelot a reconstitué l'acide formique de toutes pièces en chauffant, pendant plusieurs jours, dans des ballons de $\frac{1}{2}$ litre de capacité et scellés à la lampe, de l'oxyde de carbone, avec de l'hydrate de potasse légèrement humecté. Au bout d'une soixantaine d'heures, l'oxyde de carbone est entièrement absorbé : sa transformation en acide formique est complète. En effet, on a

$$C^2O^2 + 2HO = C^2H^2O^4.$$

§ 1233. L'acide formique possède une odeur piquante, aigrelette, semblable à celle des fourmis qu'on irrite : on ne le connaît qu'uni à 1 molécule d'eau. Dans cet état il est liquide, incolore,

fortement acide et très-corrosif; une goutte qu'on dépose à la surface de la peau fait naître en effet bientôt une ampoule qui se remplit d'un pus visqueux. Il bout à 100 degrés comme l'eau. Sa densité est égale à 1,117.

L'acide formique réduit par l'ébullition les nitrates de mercure et d'argent. Il se dégage de l'acide carbonique.

Les acides oxygénants convertissent l'acide formique en eau et acide carbonique. L'acide sulfurique le décompose avec dégagement d'oxyde de carbone pur. On a

$$SO^3, HO + C^2HO^3, HO = SO^3, 3HO + C^2O^2.$$

L'acide formique décompose l'acétate de plomb et produit du formiate de plomb qui se dépose sous forme d'aiguilles cristallines.

§ 1234. Les formiates sont tous solubles dans l'eau et décomposables par la chaleur. Ils réduisent les sels d'argent et de mercure. L'acide sulfurique les décompose en dégageant de l'oxyde de carbone pur.

Les formiates de potasse, de soude, d'alumine sont très-solubles : celui de plomb exige 36 parties d'eau pour se dissoudre. Le formiate d'argent est très-peu stable; néanmoins, on peut l'obtenir en dissolvant l'oxyde d'argent dans l'acide formique à une douce chaleur.

Le formiate d'ammoniaque éprouve, sous l'influence d'une température de 200 degrés, une décomposition bien remarquable; il se transforme entièrement en eau et acide cyanhydrique, ainsi qu'on peut le voir par l'équation suivante :

$$C^2HO^3, AzH^4O = 4HO + C^2AzH.$$

ACIDE ACÉTIQUE. Éq. = 750 ou 60.

§ 1235. L'acide acétique est connu depuis les temps les plus reculés. C'est l'un des acides organiques les plus importants, tant en raison de ses applications industrielles, que parce qu'il se produit presque constamment dans les divers traitements qu'on fait subir aux matières organiques.

On le rencontre dans la séve de presque toutes les plantes et dans quelques liquides de l'économie animale.

L'acide au maximum de concentration est solide jusqu'à + 17 degrés ; à cette température il fond, et bout à 120 degrés. Son odeur est caractéristique, acide et suffocante ; lorsqu'elle est délayée dans beaucoup d'air, elle est agréable. Sa saveur est mordante ; il est très-caustique et rougit fortement la teinture de tournesol. Une goutte de cet acide, abandonnée sur la main pendant une ou deux minutes, y fait naître une ampoule qui se remplit d'un pus visqueux. Il attire l'humidité de l'air, il se mêle en toutes proportions avec l'eau, l'alcool, l'éther et quelques huiles essentielles. Il dissout le camphre et quelques résines.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^4H^4O^4 = C^4H^3O^3,\ HO = 4 \text{ vol. vap.}$$

Quand on mélange cet acide avec de l'eau pure, on obtient un volume moindre que la somme des volumes d'acide et d'eau pris séparément, et, de plus, ce mélange possède une densité plus grande que l'acide acétique concentré.

Celui de ces mélanges qui possède la densité maximum 1,07, bout à 104 degrés ; il renferme 77,2 d'acide acétique le plus concentré et 22,8 d'eau ; il correspond à la formule

$$C^4H^3O^3 + 3HO.$$

L'acide acétique, au maximum de concentration, distille sans altération. Si l'on fait passer sa vapeur à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge vif, il se décompose en acide carbonique, eau et *esprit pyro-acétique* ou *acétone*.

La vapeur d'acide acétique s'enflamme par l'approche d'un corps en ignition et brûle avec une flamme bleue.

Les acides oxygénants attaquent à peine l'acide acétique. L'acide sulfurique concentré se mélange avec lui ; quand on chauffe, la masse noircit, et il se dégage de l'acide sulfureux.

Le chlore, par son action sur l'acide acétique, donne naissance à trois produits distincts qui en dérivent par la substitution successive de 1, 2, 3 équivalents de chlore à un nombre égal d'équivalents d'hydrogène.

Le premier terme de cette substitution, que nous désignerons sous le nom d'*acide monochloracétique,* cristallise soit en une masse d'aiguilles fusibles entre 45 et 47 degrés, soit en tables

rhomboïdales. Il bout entre 185 et 187 degrés. Sa densité est de 1,395.

La composition de l'acide monochloracétique est exprimée par la formule

$$C^4H^3ClO^4 = 4 \text{ vol. vap.}$$

Cet acide, ainsi que ses sels, éprouvent de la part de la chaleur et de l'eau une métamorphose fort remarquable. En effet on a

$$\underbrace{C^4H^3ClO^4}_{\text{Acide monochloracétique}} + 2HO = HCl + \underbrace{C^4H^4O^6}_{\text{Acide glycollique.}},$$

$$\underbrace{C^4H^2MClO^4}_{\text{Monochloracétate.}} + 2HO = MCl + \underbrace{C^4H^4O^6}_{\text{Ac. glycollique.}}.$$

Le sel ammoniacal se convertit en glycocolle ou *acide acétamique*, ainsi que l'exprime l'équation

$$\underbrace{C^4H^2(AzH^4)ClO^4}_{\text{Monochloracétate.}} = HCl + \underbrace{C^4H^5AzO^4}_{\text{Glycocolle.}}.$$

En faisant agir l'acide monochloracétique sur le méthylate de soude, on obtient un produit isomère de l'acide lactique, mais non identique, auquel M. Heintz, à qui l'on en doit la découverte, donne le nom d'*acide méthoxacétique*. Sa formation s'explique au moyen de l'équation

$$\left.\begin{matrix} C^4H^2ClO^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + 2\left\{\begin{matrix} C^2H^3 \\ Na \end{matrix}\right\} O^2 = \left\{\begin{matrix} C^4H^2(C^2H^3)^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^4 + C^2H^3O^2 + NaCl.$$

L'acide retiré du sel de soude se présente sous la forme d'un liquide incolore doué d'une odeur analogue à celle de l'acide acétique et bouillant à 198 degrés.

En faisant réagir l'acide monochloracétique sur l'éthylate, l'amylate et le phénylate de soude, on obtient des composés correspondants.

Le second terme de la substitution, que nous désignons sous le nom d'*acide bichloracétique*, est solide et cristallisable comme le précédent.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^4H^2Cl^2O^4 = 4 \text{ vol. vap.}$$

La chaleur et l'eau font éprouver soit à l'acide libre, soit à ses sels, des transformations intéressantes, entièrement analogues à celles que nous avons signalées précédemment.

En effet on a

$$C^4H^2Cl^2O^4 + 4HO = 2HCl + C^4H^4O^8,$$
$$C^4HMCl^2O^4 + 4HO = MCl + HCl + C^4H^4O^8.$$

L'*acide trichloracétique*, dernier terme de la substitution, diffère des précédents en ce que, loin de se comporter comme eux sous l'influence des alcalis hydratés, il se dédouble à la manière de l'acide normal en carbonate et en chloroforme, qui n'est autre que du gaz des marais dans lequel 3 équivalents d'hydrogène ont été remplacés par 3 équivalents de chlore.

L'acide chloracétique se présente sous la forme de cristaux rhomboédriques, très-déliquescents et par suite très-solubles.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^4HCl^3O^4 = 4 \text{ vol. vap.}$$

L'acide trichloracétique peut également s'obtenir, suivant M. Kolbe, en faisant agir l'acide azotique fumant sur le chloral, produit chloré qui prend naissance dans l'action réciproque du chlore et de l'alcool anhydre et dont la composition est exprimée par la formule

$$C^4HCl^3O^2.$$

En effet on a

$$\underbrace{C^4HCl^3O^2}_{\text{Chloral.}} + O^2 = \underbrace{C^4HCl^3O^4}_{\text{Ac. trichloracétique.}}.$$

L'acide trichloracétique forme de beaux rhomboèdres incolores, dont l'odeur est à peine sensible à froid et qui possèdent une saveur âcre et caustique. Mis en contact avec la peau, cet acide ne tarde pas à la désorganiser et produit une véritable vésication. Sa vapeur, suffocante, possède une densité de 5,3.

Il fond à 46 degrés et bout vers 200. Sa densité à l'état solide est de 1,617.

Suivant MM. Perkin et Duppa, le brome, en réagissant en vases clos sur l'acide acétique cristallisable à l'aide de la chaleur, fournit deux dérivés bromés, l'acide monobromacétique et l'acide dibrom-

acétique. Ces composés, qui sont cristallisables et qui se volatilisent sans éprouver d'altération, sont représentés par les formules

$C^4H^3BrO^4$, Acide monobromacétique.
$C^4H^2Br^2O^4$, Acide bibromacétique.

L'action de l'eau sur ces acides et sur leurs sels, ainsi que celle de l'ammoniaque, fournit des résultats entièrement identiques à ceux que nous a présentés l'acide chloré.

L'iode, dans son contact avec l'ammoniaque, ne fournit pas de dérivés par substitution. Agit-on à la température ordinaire ou bien à celle du bain-marie, aucune réaction ne se produit; chauffe-t-on les matières à 200 degrés dans un tube scellé à la lampe, on obtient un mélange d'acide iodhydrique et de charbon.

La substitution du chlorure d'iode à l'iode libre ne donne pas de résultats plus satisfaisants.

On peut néanmoins obtenir deux dérivés iodés de l'acide acétique correspondants aux composés bromés précédents en faisant agir, suivant MM. Perkin et Duppa, les éthers bromacétique et bibromacétique dissous dans un volume triple d'alcool sur de l'iodure de potassium en poudre fine dans des tubes scellés à la lampe. On obtient ainsi les éthers des acides iodés qu'on change en sels de baryte en les faisant bouillir avec un excès de cette base; en décomposant le sel par un acide minéral, on en isole l'acide libre.

En opérant de la sorte, on obtient de beaux produits cristallisés qui constituent les acides *moniodacétique et biniodacétique*. Leur composition est exprimée par les formules

$C^4H^3IO^4$, Acide moniodacétique.
$C^4H^2I^2O^4$, Acide biniodacétique.

Les réactions que présentent ces acides sont comparables à celles que fournissent les acides chlorés et bromés correspondants.

Par l'action de l'acide monochloracétique sur le cyanure de potassium, on obtient un composé correspondant, l'*acide cyanacétique*

$$C^4H^3(C^2Az)O^4.$$

Le perchlorure de phosphore agit très-énergiquement sur l'acide acétique et sur les acétates : du chloroxyde de phosphore prend

naissance, et l'on obtient un liquide volatil dont l'odeur est très-irritante, qui n'est autre que le chlorure d'acétyle. La formation de ce produit s'explique facilement au moyen de l'équation

$$PhCl^5 + \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Ac. acétique.}} = PhCl^3O^2 + HCl + \underbrace{C^4H^3ClO^2}_{\text{Chlorure d'acétyle.}}.$$

Le persulfure de phosphore agit sur l'acide acétique cristallisable avec dégagement de chaleur en donnant un liquide acide, découvert par M. Kekulé et désigné par lui sous le nom d'*acide thiacétique*.

L'acide thiacétique est un liquide incolore. Son odeur désagréable et piquante rappelle tout à la fois celle de l'acide acétique et de l'acide sulfhydrique. Sa densité est de 1,074 à + 10 degrés. Il ne se solidifie pas à — 17 degrés. Il bout à 93 degrés.

Il se dissout dans l'eau surtout à chaud, et mieux encore dans l'alcool. Lorsqu'on le maintient longtemps à une température de 180 à 200 degrés, il éprouve une décomposition partielle, du soufre se sépare et de l'acide sulfhydrique se dégage.

Le chlore le décompose avec dégagement de chaleur et formation de chlorure de soufre, d'acide chlorhydrique et de chlorure d'acétyle.

L'acide azotique le décompose avec explosion à l'aide d'une douce chaleur.

L'acide acétique cristallisable absorbe facilement les vapeurs d'acide sulfurique anhydre et forme un acide copulé dont la composition est représentée par la formule

$$C^4H^4S^2O^{10} = 2SO^3, C^4H^4O^4.$$

A l'état de pureté, ce composé se présente sous la forme d'aiguilles ou de fibres soyeuses qui fondent vers 62 degrés et se prennent de nouveau par le refroidissement en une masse radiée.

Chauffé à 160 degrés, l'acide sulfacétique dégage l'odeur caractéristique du caramel; à 200 degrés, il éprouve une décomposition complète.

Sa solution étendue n'est pas décomposée par l'ébullition. Il forme des sels solubles qui cristallisent en général sous des formes très-nettes.

L'acide sulfacétique prend encore naissance, suivant MM. Hof-

mann et Buckton, par l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'acétonitryle ou cyanure de méthyle.

L'acide sulfacétique est un acide bibasique.

Lorsqu'on distille l'acide acétique concentré sur un excès de base alcaline, de baryte par exemple, il se forme de l'acide carbonique qui se fixe sur la base, et il se dégage du gaz des marais pur. La réaction est nette; on a

$$C^4H^4O^4 + 2BaO = 2(CO^2, BaO) + C^2H^4.$$

Si l'on soumet l'acide trichloracétique au même traitement, il se forme encore un carbonate, et du chloroforme se dégage; ce qu'on explique ainsi :

$$C^4HCl^3O^4 + 2BaO = 2(CO^2, BaO) + C^2HCl^3.$$

§ 1236. J'ai signalé, relativement à la vapeur acétique, une anomalie singulière que m'ont offert tous les acides de ce groupe. Si l'on détermine, en effet, la densité de cette vapeur à 150 degrés, c'est-à-dire à 30 degrés au-dessus de son point d'ébullition, ainsi qu'on a coutume de le faire pour toutes les substances volatiles, on trouve un nombre qui correspond à 3 volumes de vapeur, contrairement à ce qu'on observe avec tous les corps les mieux définis dont l'équivalent représente 4 volumes. Effectue-t-on de nouvelles déterminations à des températures croissantes, on trouve des nombres qui deviennent de plus en plus petits jusqu'à ce qu'on ait atteint une température de 120 degrés au-dessus de celle du point d'ébullition de l'acide, terme à partir duquel on obtient des nombres constants qui correspondent à 4 volumes de vapeur. C'est ce dont vous pourrez facilement vous convaincre en jetant les yeux sur le tableau relatif à l'acide acétique, § 1047, dans le chapitre où je vous ai décrit le moyen de déterminer l'équivalent d'une substance neutre volatile à l'aide de la densité de sa vapeur.

§ 1237. L'acide acétique, au maximum de concentration, s'obtient en faisant réagir l'acide sulfurique pur et concentré sur l'acétate de soude desséché. En plaçant les matières dans une cornue de verre à laquelle on adapte une allonge et un récipient bitubulé, l'acide vient se condenser dans ce dernier. Il faut mettre de côté le premier tiers passé à la distillation, c'est l'acide le plus faible, le

reste étant refroidi donne des cristaux qu'on fait égoutter avec soin : on obtient ainsi l'acide pur.

Dans les pharmacies, on s'est pendant longtemps procuré de l'acide acétique concentré qu'on désignait sous le nom de *vinaigre radical*, en soumettant à la distillation l'acétate de protoxyde de cuivre. On obtient de la sorte une liqueur verte qui perd sa couleur par une nouvelle rectification.

Dans les arts on prépare l'acide acétique sur une grande échelle, soit par l'oxydation des liqueurs alcooliques, soit par la distillation du bois.

Dans le premier cas, on introduit dans de grands cuviers des vins de mauvaise qualité, pauvres en alcool et riches en principes de nature albumineuse, tels que les vins de l'Orléanais, puis on les abandonne au contact de l'atmosphère. En y ajoutant de la levûre de bière, on rend leur oxydation plus prompte. Celle-ci se trouve surtout activée lorsqu'on ajoute au vin une substance mucilagineuse, qui se sépare pendant la fermentation acide des liqueurs alcooliques, et à laquelle on donne le nom de *mère de vinaigre*. On obtient de la sorte un produit très-impur, employé comme vinaigre de table dans l'économie domestique, et qu'il serait nécessaire de soumettre à des manipulations particulières pour en retirer l'acide acétique pur.

Un mélange d'alcool et d'eau, ramené au même degré alcoométrique que le vin, s'oxyde bien plus lentement au contact de l'air, même en présence de la levûre de bière, que ne le fait ce liquide. On peut néanmoins rendre cette absorption d'oxygène assez rapide en opérant de la manière suivante :

On introduit dans de grands tonneaux (*fig.* 263), dont la partie supérieure est munie d'un double fond, des copeaux de hêtre sur lesquels on fait tomber goutte à goutte la liqueur alcoolique. A cet effet, on dispose dans des trous, qui ont été pratiqués en très-grand nombre dans le fond supérieur, des bouts de ficelle qui, se trouvant retenus par des nœuds, les bouchent imparfaitement. La liqueur alcoolique, s'infiltrant le long de ces ficelles, tombe goutte à goutte sur les copeaux, qui présentent une surface considérable à l'action oxydante de l'air. Ces copeaux sont préférables à ceux de beaucoup d'autres bois, en ce qu'ils renferment une matière azotée qui facilite l'absorption de l'oxygène par la liqueur alcoo-

lique. Des trous pratiqués à la partie inférieure du tonneau et à

Fig. 263.



la partie supérieure, près du double fond, déterminent, par suite de la chaleur qui se développe dans la masse, un renouvellement continuel d'air et favorisent ainsi l'oxydation. Un robinet établi à la partie inférieure du tonneau permet de faire écouler de temps en temps le liquide qui s'y est rassemblé; en le remettant dans la cuvette supérieure, et répétant plusieurs fois cette opération, on parvient à déterminer d'une manière assez rapide la conversion complète de l'alcool en acide acétique. La présence de l'acide acétique facilite elle-même cette transformation; c'est pour cette raison qu'on imbibe les copeaux de cet acide avant de commencer l'opération. Il est important, en outre, que la température puisse s'élever jusqu'à 30 ou 35 degrés, l'acétification se trouve ainsi singulièrement activée.

Pour retirer des liqueurs précédentes l'acide acétique qui y est contenu, on sature la liqueur acide par du carbonate de soude, on purifie par la cristallisation l'acétate obtenu, puis on le décompose par l'acide sulfurique. En employant de l'acétate de soude complétement sec et de l'acide sulfurique au maxi-

mum de concentration, on obtient de l'acide acétique monohydraté.

On prépare aujourd'hui dans les arts des quantités énormes d'acide acétique au moyen des liqueurs acides qui se produisent dans la distillation du bois. Cette distillation fournit des produits très-nombreux, les uns gazeux, les autres liquides; on obtient en outre un résidu charbonneux abondant. C'est dans la portion aqueuse du liquide distillé que se trouve l'acide acétique mélangé avec de l'esprit-de-bois, et quelques autres principes solubles; cette liqueur retient, en outre, une certaine quantité de goudron dissous à la faveur de l'acide acétique. Pour en isoler l'acide à l'état de pureté complète, on rectifie ce liquide au bain-marie, afin d'en séparer l'esprit-de-bois, puis on le sature avec du carbonate de soude, ce qui détermine la séparation d'une certaine quantité de la matière goudronneuse. L'acétate de soude impur, fortement coloré en brun, est soumis à l'action d'une température de 250 degrés, qui ne lui fait subir aucune altération, mais qui détruit le goudron d'une manière complète. En reprenant ce résidu par l'eau, il se sépare une matière charbonneuse, et l'on obtient une liqueur claire qui fournit par l'évaporation des cristaux d'acétate de soude pur. Si ce sel présentait encore une couleur brùnatre, un nouveau grillage suivi d'une cristallisation le priverait entièrement de ses impuretés.

Une fois qu'on s'est procuré de l'acétate de soude pur, on le dessèche de manière à le priver entièrement de son eau de cristallisation, puis on le distille dans une cornue de verre avec un léger excès d'acide sulfurique concentré. L'acide acétique vient se condenser dans un récipient convenablement refroidi. Le produit obtenu de la sorte, étant placé dans de la glace pilée, ne tarde pas à se concréter en une masse blanche cristalline : c'est l'acide acétique au maximum de concentration.

§ 1238. On peut obtenir l'acide acétique anhydre en faisant agir le chloroxyde de phosphore sur l'acétate de potasse fondu. Comme le produit condensé pourrait retenir du chlorure d'acétyle, on le redistille sur de l'acétate de potasse jusqu'à ce qu'il soit exempt de chlorure. La réaction s'explique facilement; sous l'influence du chloroxyde de phosphore une portion de l'acétate alcalin passe en effet à l'état de chlorure d'acétyle, tandis que

l'autre, en réagissant sur le chlorure ainsi formé, fournit l'acide anhydre. C'est ce qu'exprime l'équation

$$\underbrace{C^4H^3ClO^2}_{\text{Chlorure d'acétyle.}} + \underbrace{C^4H^3KO^4}_{\text{Acétate de potasse}} = KCl + \underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Ac. acétique anhydre.}}.$$

§ 1239. L'acide acétique anhydre est un liquide incolore très-mobile, très-réfringent, et doué d'une odeur excessivement forte, analogue à celle de l'acide hydraté, mais rappelant en outre celle des fleurs d'aubépine. Sa densité est de 1,073 à +20°,5. Il bout à 137°,5 et fournit une vapeur très-irritante. La densité de sa vapeur prise à 50 degrés environ au-dessus du point d'ébullition a été trouvée égale à 3,47, ce qui correspond à 4 volumes de vapeur. Lorsqu'on le verse dans l'eau goutte à goutte, il gagne le fond du vase sans se mêler à ce liquide. Il ne s'y dissout que lorsqu'on chauffe le mélange ou qu'on l'agite à plusieurs reprises.

Les métaux l'attaquent plus ou moins vivement à l'aide de la chaleur; ces réactions, qui paraissent fort intéressantes, sont à peine connues.

§ 1240. L'acide acétique forme, avec presque tous les oxydes, des sels solubles. Il n'y a que les acétates de molybdène et de tungstène qui soient insolubles, et ceux d'argent et de protoxyde de mercure qui soient très-peu solubles.

Dans les acétates neutres, l'oxygène de l'acide est triple de celui de la base. L'acide acétique forme avec un assez grand nombre d'oxydes des sels basiques.

Tous les acétates sont décomposés par la chaleur; ceux qui renferment des alcalis ou des terres alcalines laissent un résidu de carbonate, tandis qu'il distille de l'acétone.

La réaction peut s'exprimer ainsi :

$$C^4H^3O^3,\ RO = CO^2,\ RO + C^3H^3O.$$

Les acétates des métaux de la deuxième section laissent dégager l'acide acétique avec une extrême facilité sous l'influence de la chaleur.

Les autres acétates fournissent, dans les mêmes circonstances, un mélange d'acide acétique, d'acide carbonique et d'acétone, en laissant pour résidu l'oxyde ou le métal pur.

Lorsqu'on abandonne au contact de l'air une dissolution d'acétates, la base passe peu à peu à l'état de carbonate, et la liqueur se recouvre de moisissures verdâtres.

Les acétates sont faciles à reconnaître en raison de l'odeur de vinaigre qu'ils exhalent lorsqu'on les chauffe avec de l'acide sulfurique.

L'acide acétique forme avec la potasse deux sels bien définis, un *acétate neutre* et un *biacétate*. On donne naissance au premier en saturant l'acide acétique par le carbonate de potasse. Le second s'obtient en ajoutant à l'acétate sec un excès d'acide acétique concentré, puis évaporant la liqueur; il se dépose alors tantôt sous la forme d'aiguilles ou de lamelles, tantôt sous la forme de prismes aplatis, suivant que l'évaporation est lente ou rapide.

La composition de ces deux sels est représentée par les formules

Acétate neutre........ $C^4H^3O^3, KO,$
Biacétate............. $C^4H^3O^3, KO, C^4H^3O^3, HO.$

On prépare l'*acétate de soude* en saturant l'acide acétique par le carbonate de soude. Il se dépose par évaporation de sa dissolution sous la forme de gros prismes rhomboïdaux obliques, qui s'effleurissent à l'air.

La composition de ce sel est exprimée par la formule

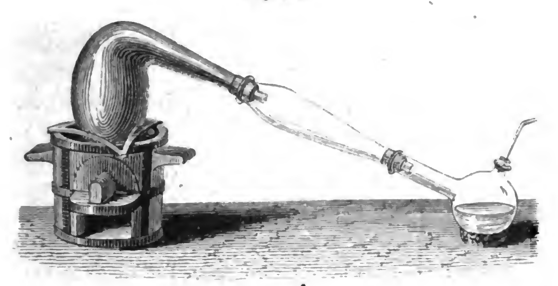
$$C^4H^3O^3, NaO + 6HO.$$

L'*acétate de chaux* s'obtient en saturant l'acide acétique par le carbonate de chaux. Une évaporation ménagée l'abandonne sous la forme d'aiguilles prismatiques d'un éclat soyeux, qui s'effleurissent rapidement dans un air sec.

La distillation sèche de ce sel fournit de l'*acétone* en abondance. A cet effet, on introduit l'acétate desséché dans une cornue de grès (*fig.* 264), au col de laquelle on adapte une allonge qui vient se rendre dans un récipient bitubulé que l'on refroidit avec soin. On porte la cornue au rouge sombre, et bientôt on voit apparaître des vapeurs qui se condensent dans le récipient en un liquide jaune. A l'aide de plusieurs rectifications opérées au bain-marie, on en sépare de l'acétone parfaitement pure.

C'est un liquide incolore, très-mobile, d'une densité de 0,982 à


Fig. 264.



18 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 2,003. Il est inflammable et brûle avec une flamme blanche très-éclairante. Il bout à 56 degrés. Au contact de l'air et des alcalis caustiques, il brunit et se résinifie. Ces mêmes alcalis le décomposent au rouge sombre en carbonate et gaz des marais, ainsi que l'exprime l'équation

$$C^6H^6O^2 + 2(KO, HO) = 2(CO^2, KO) + 2C^2H^4.$$

Lorsqu'on ajoute à l'acétate de chaux un autre sel calcaire formé par un acide volatil, on obtient une acétone mixte.

L'acétone éprouve de la part des acides des métamorphoses fort curieuses, dans lesquelles le cadre limité de ce Cours ne nous permet pas d'entrer.

L'*acétate d'alumine* est employé dans les fabriques de toiles peintes. On le prépare en décomposant l'alun par l'acétate de plomb. Il est incristallisable, gommeux, déliquescent. Sa saveur est fortement astringente. La chaleur le décompose facilement en mettant en liberté l'acide acétique.

L'*acétate de manganèse* est pareillement employé dans les fabriques de toiles peintes.

Le fer métallique se dissout à chaud dans l'acide acétique fort; la liqueur abandonne par la concentration de petites aiguilles incolores et soyeuses d'*acétate de protoxyde,* qui brunissent en absorbant l'oxygène atmosphérique.

L'acide acétique dissout avec facilité l'hydrate de sesquioxyde de fer. Le sel qui résulte de la combinaison de ces corps est in-

cristallisable. L'alcool et l'eau le dissolvent en forte proportion. La solution, qui est d'un brun foncé, laisse déposer un sous-sel par une ébullition prolongée.

Ce sel est employé dans les ateliers de teinture soit pour colorer les étoffes en jaune brunâtre, soit pour mordancer celles qui doivent être teintes en noir dans des bains qui renferment de l'acide tannique.

Acétates de cuivre. — L'acide acétique forme avec le protoxyde de cuivre un sel neutre et plusieurs sous-sels.

Le sel neutre, qu'on désigne dans le commerce sous les noms de *verdet* ou *cristaux de Vénus*, se présente sous la forme de prismes rhomboïdaux légèrement efflorescents et s'obtient en dissolvant dans du vinaigre distillé le vert-de-gris, qui n'est autre qu'un sous-acétate.

La chaleur le décompose en donnant de l'acide concentré; la cornue renferme un résidu rougeâtre formé pour la majeure partie de cuivre métallique.

Quand on chauffe brusquement les cristaux de verdet à l'air, ils s'enflamment et brûlent avec une belle flamme verte.

Le *vert-de-gris* du commerce est un mélange de plusieurs sous-sels qui se forment lorsqu'on expose le cuivre à l'action simultanée de l'air et des vapeurs de vinaigre. On connaît :

1°. Un sel sesquibasique,

$$2(C^4H^3O^3, CuO) + CuO, HO + 5HO,$$

qu'on obtient en versant de l'ammoniaque par petites portions dans une dissolution concentrée et bouillante de verdet jusqu'à ce que le précipité formé se redissolve. Le sel se dépose en masse par le refroidissement de la liqueur.

2°. Un sel bibasique,

$$C^4H^3O^3, CuO + CuO, HO + 5HO.$$

Celui-ci cristallise en paillettes ou en aiguilles bleues.

3°. Enfin un sel tribasique,

$$C^4H^3O^3, CuO + 2CuO, HO.$$

C'est le plus stable des acétates de cuivre. On l'obtient soit en chauffant le sel neutre avec de l'alcool, soit en faisant digérer

l'hydrate de protoxyde de cuivre avec une dissolution d'acétate neutre.

Ces différents acétates sont employés comme couleurs vertes dans la peinture à l'huile, et comme mordants dans la teinture en noir sur laine.

Tous les acétates de cuivre présentant des propriétés vénéneuses, on conçoit tout le danger qu'il y aurait à laisser refroidir dans des vases de cuivre des aliments additionnés de vinaigre.

Les *acétates de plomb* sont employés en médecine ou pour la fabrication de la céruse.

L'acide acétique forme avec les deux oxydes de mercure des combinaisons bien définies et cristallisables.

L'*acétate d'oxydule* se présente sous la forme de lamelles micacées qui sont anhydres. Peu soluble dans l'eau, ce sel est entièrement insoluble dans l'alcool. Une légère chaleur le décompose en donnant de l'acide carbonique, du mercure métallique et de l'acide acétique. L'eau le décompose à l'ébullition en mercure et acétate de protoxyde.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^4H^3O^3, Hg^2O.$$

L'*acétate de protoxyde* se sépare par le refroidissement de sa dissolution sous la forme de lames nacrées demi-transparentes et anhydres. Peu soluble dans l'eau froide, il se dissout en forte proportion dans l'eau bouillante. L'alcool et l'éther le décomposent. On l'obtient en faisant dissoudre à chaud le protoxyde de mercure dans l'acide acétique.

Sa composition est représentée par la formule

$$C^4H^3O^3, HgO.$$

L'*acétate d'argent* se présente sous la forme de lames flexibles et nacrées. Ce sel est anhydre et peu soluble dans l'eau. On peut l'obtenir par double décomposition avec des dissolutions concentrées d'acétate de soude et d'azotate d'argent.

Sa composition est représentée par la formule

$$C^4H^3O^3, AgO.$$

L'acétate d'ammoniaque fournit, lorsqu'on le distille avec de

l'acide phosphorique anhydre, un liquide très-volatil possédant une odeur cyanhydrique auquel on donne le nom d'*acétonitryle*, et qui, purifié, présente toutes les propriétés du cyanure de méthyle.

Cette réaction, qu'on peut formuler de la manière suivante :

$$C^4H^3O^3,\ AzH^4O = 4HO + C^4H^3Az,$$

est entièrement analogue à celle que fournit le formiate d'ammoniaque.

Tous les sels ammoniacaux de cette série présentent, du reste, un phénomène semblable, chacun d'eux fournissant l'éther cyanhydrique de l'alcool appartenant au terme immédiatement inférieur. Ce résultat général peut se formuler au moyen de l'équation

$$C^{2m}H^{2m-1}O^3,\ AzH^4O = 4HO + C^{2m}H^{2m-1}Az,$$
$$C^{2m}H^{2m-1}Az = C^2Az,\ C^{2m-2}H^{2m-1}.$$

§ 1241. Lorsqu'on soumet à la distillation un mélange à parties égales d'acétate de potasse sec et d'acide arsénieux, il se dégage des gaz qui consistent en acide carbonique, hydrure de méthyle et gaz oléfiant ; il reste pour résidu du carbonate de potasse, et l'on obtient dans le récipient où se condensent les produits de cette distillation, un liquide complexe, renfermant de l'eau, de l'acétone, de l'acide acétique, ainsi qu'un produit huileux très-inflammable, appelé primitivement liqueur de Cadet, du nom du chimiste qui en fit la découverte, et auquel M. Bunsen, à qui l'on en doit une étude complète, a donné le nom de *cacodyle*.

Ce produit, auquel on peut donner naissance par l'action de l'iodure de méthyle sur l'arséniure de potassium, peut se représenter par la formule

$$C^8H^{12}As^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

C'est un véritable radical susceptible de former avec l'oxygène, le chlore, le brome, l'iode, le cyanogène, des oxyde, chlorure, iodure, etc., présentant l'analogie la plus parfaite avec les oxydes, chlorures, iodures, etc., formés par les métaux. Ce radical peut s'unir en trois proportions distinctes à l'oxygène et au soufre, en donnant naissance à des produits qui se comportent, les uns comme des bases à l'égard des acides, et les autres comme des acides à l'égard des bases.

Nous décrirons d'une manière sommaire les propriétés de ce curieux produit dans un chapitre consacré spécialement à l'état des radicaux.

ACIDE PROPIONIQUE OU MÉTACÉTIQUE. Éq. = 925 ou 74.

§ **1242.** Cet acide, découvert par M. Gottlieb, se forme dans plusieurs circonstances que nous allons passer successivement en revue. C'est ainsi qu'on l'obtient en faisant agir un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse sur la métacétone. On peut également lui donner naissance par l'action de l'hydrate de potasse sur l'acide angélique, sur le sucre, l'amidon, la gomme, la mannite; par la fermentation de la glycérine et du tartrate de chaux; enfin par l'action de l'acide azotique sur l'acide oléique. Mais, de toutes les méthodes qu'on peut mettre en œuvre pour la préparation de l'acide propionique, la plus intéressante et celle qui le fournit en plus grande abondance et dans le plus grand état de pureté, consiste dans la métamorphose qu'éprouve le cyanure d'éthyle de la part de la potasse, ainsi que nous l'avons indiqué § **1122**. En effet, par suite de la décomposition de 3 molécules d'eau, il y a formation d'ammoniaque, tandis que les 3 équivalents d'oxygène mis en liberté, se fixant sur les éléments restants du cyanure, donnent naissance à de l'acide propionique. C'est ce qu'exprime l'équation

$$\underbrace{C^4H^5, C^2Az}_{\text{Cyanure d'éthyle.}} + KO + 3HO = AzH^3 + \underbrace{C^6H^5O^3, KO.}_{\text{Ac. propionique.}}$$

On introduit dans une cornue tubulée de la potasse en dissolution alcoolique que l'on chauffe, et dans laquelle on fait arriver le cyanure goutte à goutte, en cohobant le liquide distillé tant qu'il possède l'odeur de ce produit; dès qu'il ne présente plus qu'une odeur ammoniacale, on évapore à sec et l'on distille le résidu soit avec de l'acide sulfurique concentré, soit avec de l'acide phosphorique sirupeux. On recueille ainsi de l'acide propionique, qu'on amène à l'état de pureté par de nouvelles rectifications.

Ainsi préparé, l'acide propionique cristallise en feuillets incolores. L'eau le dissout en proportions considérables; il en est de même de l'alcool. Il bout à 140 degrés. Sa saveur fortement acide rappelle à la fois celle de l'acide butyrique et de l'acide acrylique.

Il forme avec les bases des sels solubles et généralement cristallisables.

La composition de l'acide propionique est représentée par la formule

$$C^6H^6O^4 = 4 \text{ vol. vap.}$$

Le dernier mode de production de l'acide propionique est remarquable par sa généralité. En effet, tout éther cyanhydrique appartenant à un alcool donné fournit, lorsqu'on le traite par la potasse, un acide appartenant à l'alcool du terme qui le suit, résultat que nous avons exprimé au moyen de l'équation générale du § 1122.

ACIDE BUTYRIQUE. Éq. = 1100 ou 88.

1243. Cet acide se rencontre dans la nature, tantôt à l'état libre, tantôt en combinaison avec des bases minérales, tantôt uni à la glycérine. Plusieurs réactions chimiques donnent également naissance à ce produit. C'est ainsi qu'on observe sa formation dans la distillation des matières animales avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse ou de bichromate de potasse. Ces mêmes matières paraissent également susceptibles de se transformer en acide butyrique, lorsqu'on les abandonne à la décomposition spontanée au contact de l'atmosphère.

Mais de tous les modes de production le plus curieux et le plus important, au point de vue de sa préparation, consiste dans les métamorphoses que les matières sucrées et amylacées éprouvent de la part du fromage ou du gluten en décomposition. Ces substances se changent d'abord en acide lactique par un simple jeu d'isomérie, puis finalement en acide butyrique, en dégageant tout à la fois de l'acide carbonique et de l'hydrogène, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$C^{12}H^{12}O^{12} = C^8H^8O^4 + 4CO^2 + 4H.$$

§ **1244.** Quel que soit son mode de production, l'acide butyrique pur présente les propriétés suivantes : c'est un liquide incolore, très-limpide et très-mobile, dont l'odeur rappelle tout à la fois celle de l'acide acétique et du beurre rance ; sa saveur est âcre et brûlante ; il se dissout en toute proportion dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il bout vers 160 degrés et distille sans altération. Sa vapeur est

inflammable et brûle avec une flamme bleue. Un froid de — 20 degrés ne le fait pas changer d'état; mais le mélange d'acide carbonique solide et d'éther le transforme en une masse solide cristalline formée de larges lames. La densité de cet acide est de 0,988 à 0 degré; la densité de sa vapeur, prise à 100 degrés au-dessus de son point d'ébullition, a été trouvée égale à 3,07.

L'acide sulfurique concentré n'altère pas l'acide butyrique à froid, il ne l'attaque que faiblement même à chaud.

L'acide azotique le dissout à froid sans l'altérer; par une longue ébullition il le transforme en acide succinique. Cette réaction curieuse, observée par M. Dessaignes, peut s'exprimer au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^8H^8O^4}_{\text{Acide butyrique.}} + 6O = \underbrace{C^8H^6O^8}_{\text{Acide succinique.}} + 2HO.$$

L'acide butyrique absorbe le chlore en donnant naissance à de nouveaux acides qui en dérivent par la substitution d'une certaine quantité de chlore à une proportion équivalente d'hydrogène.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore sec dans de l'acide butyrique exposé à la lumière directe du soleil, le gaz est absorbé très-avidement et l'on observe un dégagement considérable d'acide chlorhydrique. Lorsque la coloration du chlore se manifeste d'une manière permanente, on cesse de le faire arriver dans le liquide, et pour entraîner le gaz dissous ainsi que l'acide chlorhydrique, on fait passer à travers la liqueur un courant de gaz carbonique desséché. On obtient finalement un liquide visqueux, plus dense que l'eau dans laquelle il est peu soluble et dont l'odeur rappelle celle de l'acide butyrique.

Sa composition est représentée par la formule

$$C^8H^6Cl^2O^4.$$

En épuisant l'action du chlore sous l'influence de la radiation solaire, on obtient au bout d'un très-long temps un acide blanc, solide, cristallisable en prismes obliques à base rhombe, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool fondant à 140 degrés et distillant sans altération à une température beaucoup plus élevée.

La composition de ce produit est représentée par la formule

$$C^8H^4Cl^4O^4.$$

Le perchlorure de phosphore le convertit en chlorure de butyryle; il se produit en même temps de l'acide chlorhydrique et de l'oxychlorure de phosphore, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$\underbrace{C^8H^8O^4}_{\text{Acide butyrique.}} + PhCl^5 = \underbrace{C^8H^7ClO^2}_{\text{Chlorure de butyryle.}} + \underbrace{PhCl^3O^2}_{\text{Chloroxyde de phosphore.}} + ClH.$$

L'acide butyrique est également attaqué par le pentasulfure de phosphore avec dégagement de chaleur. On obtient un liquide dont l'odeur très-désagréable rappelle à la fois celle de l'acide sulfhydrique et celle de l'acide butyrique.

A l'état de pureté, c'est un liquide incolore, peu soluble dans l'eau. L'alcool le dissout très-bien.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^8H^8O^2S^2.$$

On le désigne sous le nom d'*acide thiobutyrique*.

Les butyrates alcalins se décomposent à la distillation sèche, en donnant naissance à un produit très-volatil doué d'une odeur spiritueuse, analogue à l'acétone, auquel on a, pour cette raison, donné le nom de *butyrone*.

Si l'on distille un mélange de butyrate alcalin et d'acide arsénieux, on obtient un produit arsenical doué d'une odeur très-fétide, qui paraît être l'analogue du cacodyle dans la série propylique.

La composition de l'acide butyrique est exprimée par la formule

$$C^8H^8O^4 = 4 \text{ vol. vap.}$$

ACIDE VALÉRIQUE. Éq. = 1275 ou 102.

§ 1245. Cet acide, qu'on extrait de la racine de valériane, se rencontre dans la racine d'angélique, dans les baies mûres et dans l'écorce du *Viburnum opulus*. M. Chevreul a signalé son existence dans l'huile de marsouin. La gélatine, la fibrine, l'albumine et la caséine en fournissent également lorsqu'on les distille avec un mélange d'acide sulfurique et de chromate de potasse ou de bioxyde

de manganèse; enfin ces mêmes substances azotées paraissent fournir de l'acide sulfurique, lorsque, abandonnées à elles-mêmes, elles sont soumises à la fermentation putride.

Lorsqu'on veut se procurer l'acide valérique en quantité considérable et d'une manière facile, on a recours à l'alcool amylique, cette substance présentant à l'égard de l'acide valérique les mêmes relations que l'alcool ordinaire à l'égard de l'acide acétique. Cette transformation de l'alcool amylique en acide valérique peut se faire soit au moyen d'un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, soit par l'intervention simultanée de l'air et du noir de platine, soit enfin en chauffant à 200 degrés un mélange de 1 partie d'alcool amylique et de 10 parties de chaux potassée.

§ 1246. Quelle que soit la méthode qu'on ait employée pour la préparation de l'acide valérique, ce composé se présente sous la forme d'un liquide très-fluide, incolore, d'une odeur acide et persistante qui rappelle celle du fromage pourri; sa saveur est acide et piquante. Il produit une tache blanche sur la langue, phénomène que présente l'acide butyrique et qu'offrent plusieurs autres acides de cette série. Sa densité est de 0,937 à 16 degrés. La densité de sa vapeur est de 3,58. Il bout à 176 degrés. Cette vapeur présente les mêmes anomalies que celle des acides précédents.

Refroidi à — 15 degrés, cet acide reste parfaitement liquide. Il s'enflamme facilement et brûle avec une flamme blanche et fuligineuse.

L'acide valérique se dissout dans 30 parties d'eau à la température ordinaire; il forme avec ce liquide un hydrate défini. L'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions; il en est de même de l'acide acétique concentré.

Les valérates alcalins, soumis à la distillation sèche, se décomposent en donnant un composé qui correspond à l'acétone, et qu'on désigne pour cette raison sous le nom de *valérone*; il se produit en même temps une certaine quantité d'aldéhyde valérique.

Au rouge, les vapeurs d'acide valérique se décomposent, en présence des bases alcalines, en carbonate et en une série de carbures d'hydrogène polymères du gaz oléfiant.

Le chlore, en réagissant sur l'acide valérique, donne naissance à deux produits bien distincts, suivant qu'on opère à la lumière diffuse ou sous l'influence de la radiation solaire directe.

Dans le premier cas, on obtient une huile peu fluide, plus pesante que l'eau, douée d'une faible odeur et possédant une saveur âcre et brûlante. Ce produit, qui diffère de l'acide valérique normal par la substitution de 3 molécules de chlore à 3 molécules d'hydrogène, est représenté par la formule

$$C^{10}H^{7}Cl^{3}O^{4}.$$

C'est l'*acide trichlorovalérique*.

Le produit formé dans la seconde circonstance présente un aspect entièrement semblable au précédent; il n'en diffère que par 1 molécule d'hydrogène en moins et 1 molécule de chlore en plus; c'est l'*acide tétrachlorovalérique* dont la composition est exprimée par la formule

$$C^{10}H^{6}Cl^{4}O^{4}.$$

L'acide valérique dissout beaucoup de brome et d'iode, mais il ne paraît éprouver aucune altération de la part de ces corps, même à la lumière solaire.

Le valérate de potasse est décomposé par un courant galvanique. Il se dégage un gaz qui consiste en hydrogène, acide carbonique et butène; il se rend en même temps à la surface du liquide une substance huileuse, d'une odeur éthérée, formée pour la plus grande partie d'un carbure d'hydrogène, qu'on désigne sous le nom de *valéryle*. Les différents acides de ce groupe fournissent, lorsqu'on les électrolyse, des résultats semblables.

La composition de l'acide valérique est représentée par la formule

$$C^{10}H^{10}O^{4} = 4 \text{ vol. vap.}$$

ACIDE CAPROÏQUE. Éq. = 1450 ou 116.

§ 1247. Cet acide se rencontre à l'état de combinaison avec la glycérine, soit dans le beurre de vache et de chèvre, soit dans l'huile de coco; c'est de ces substances qu'on l'extrait par des procédés dont il serait trop long de donner ici la description.

On peut l'obtenir très-facilement au moyen du cyanure d'amyle, en décomposant ce produit par une dissolution alcoolique de potasse; du gaz ammoniac se dégage en abondance, et l'on obtient un résidu de caproate qui se prend en masse cristalline par le refroi-

dissement. Ce sel ayant été dissous dans une petite quantité d'eau, on y ajoute un léger excès d'acide sulfurique qui met en liberté l'acide caproïque. Le produit brut est soumis à la distillation ; on met à part les portions qui distillent entre 198 et 200 degrés ; celles-ci constituent l'acide caproïque pur.

L'acide caproïque est un liquide incolore, huileux, dont l'odeur rappelle à la fois celle du vinaigre et de la sueur ; sa saveur, acide et piquante, présente un arrière-goût douceâtre. Sa densité est de 0,930 à 15 degrés ; la densité de sa vapeur est de 4,26. Il bout à 200 degrés. L'acide caproïque exige pour se dissoudre environ 100 parties d'eau ; l'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions.

Les caproates alcalins se décomposent à la manière des acétates en fournissant des produits analogues.

La composition de l'acide caproïque est représentée par la formule

$$C^{12}H^{12}O^{4} = 4 \text{ vol. vap.}$$

ACIDE ŒNANTHYLIQUE. Éq. = 1625 ou 130.

§ 1248. Cet acide se produit en quantité notable par l'action de l'acide azotique du commerce sur la plupart des matières grasses ; mais l'huile de ricin le fournit en quantité plus abondante que les autres.

A cet effet, on chauffe l'huile de ricin avec l'acide azotique dans une cornue spacieuse ; il se manifeste au début une action très-énergique ; dès que le dégagement des vapeurs nitreuses vient à cesser, on retire la cornue du feu ; on trouve alors dans le récipient une huile mélangée d'acide azotique et d'eau ; on sépare l'huile au moyen d'une pipette, on la lave avec de l'eau, puis on la soumet à la distillation, après l'avoir préalablement séchée sur de l'acide phosphorique anhydre.

Ce même acide s'obtient par l'oxydation directe de l'aldéhyde œnanthylique.

L'acide œnanthylique est une huile incolore, très-limpide, d'une odeur aromatique agréable et d'une saveur âcre et acide. Peu soluble dans l'eau, il se dissout dans l'alcool et l'éther en toutes proportions. Il bout vers la température de 220 degrés en laissant un léger résidu charbonneux.

La composition de l'acide œnanthylique est représentée par la formule

$$C^{14}H^{14}O^{4} = 4 \text{ vol. vap.}$$

ACIDE CAPRYLIQUE. Éq. = 1800 ou 144.

§ 1249. Cet acide, qu'on rencontre dans le beurre de vache, dans celui de chèvre, dans l'huile de coco, dans le fromage et dans plusieurs matières grasses odorantes, s'obtient facilement par l'oxydation de l'alcool caprylique; il existe, en effet, entre ces deux substances une relation fort simple, entièrement comparable à celle qu'on observe entre l'alcool et l'acide acétique.

L'acide caprylique est un liquide huileux, possédant à la température ordinaire une odeur de sueur qui s'exhale sous l'influence de la chaleur. A la température de 10 degrés, il cristallise en fines aiguilles; l'acide solide fond vers 14 degrés, et par le refroidissement il se forme de larges feuillets qui ressemblent à la cholestérine. Sa densité à l'état liquide est de 0,990 à 20 degrés; la densité de sa vapeur est de 5,31. Il bout à 240 degrés. A peine soluble dans l'eau, l'acide caprylique se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{16}H^{16}O^{4} = 4 \text{ vol. vap.}$$

ACIDE PÉLARGONIQUE. Éq. = 1975 ou 158.

§ 1250. Cet acide, extrait pour la première fois des feuilles du géranium, se prépare avec la plus grande facilité par l'oxydation de l'essence de rue opérée au moyen de l'acide azotique du commerce. A cet effet, on introduit dans un grand ballon de verre 1 partie d'essence de rue et 2 ½ parties environ d'acide azotique ordinaire, puis on chauffe au moyen de quelques charbons. La réaction, très-vive au début, se calme peu à peu, et bientôt les vapeurs rouges qui s'étaient manifestées d'abord en grande abondance, finissent par disparaître presque complétement; à cette époque on arrête l'opération. On décante l'huile acide, on la lave avec de l'eau, puis on la traite par une lessive de potasse caustique, afin de séparer une petite quantité d'une huile neutre très-âcre qui l'accompagne presque toujours. On décompose la dissolution du sel

de potasse par l'acide sulfurique, qui met en liberté l'acide pélargonique impur; on lave ce dernier, puis on le purifie par la distillation.

A l'état de pureté, l'acide pélargonique est une huile incolore, d'une odeur faible et désagréable, qui rappelle celle de l'acide butyrique. Il se prend par le froid en une masse cristalline.

A peine soluble dans l'eau, il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

Il bout à la température de 260 degrés et distille sans éprouver d'altération.

Sa composition est représentée par la formule

$$C^{18}H^{18}O^{4} = 4 \text{ vol. vap.}$$

ACIDE RUTIQUE. Éq. = 2150 ou 172.

§ 1251. Lorsqu'on modère l'action de l'acide azotique sur l'essence de rue, il se forme, outre l'acide pélargonique, un acide plus riche en carbone, bouillant vers 280 degrés, qui ne diffère de l'essence que par 2 équivalents d'oxygène en plus, auquel j'ai donné le nom d'*acide rutique* et qui paraît être isomérique de l'acide caprique retiré du beurre par M. Chevreul.

La composition de cet acide est représentée par la formule

$$C^{20}H^{20}O^{4} = 4 \text{ vol. vap.}$$

ACIDE ÉTHALIQUE OU PALMITIQUE. Éq. = 3200 ou 256.

§ 1252. Cet acide, qu'on rencontre souvent à l'état libre dans l'huile de palme exposée longtemps au contact de l'air, s'obtient par l'action réciproque de l'éthal ou de l'acide oléique et de la potasse en fusion. Dans le premier cas, l'éthal se transforme tout entier en acide éthalique avec dégagement d'hydrogène. Avec l'acide oléique, outre l'acide éthalique et l'hydrogène, il se produit une certaine quantité d'acide acétique. Ces réactions peuvent facilement s'expliquer au moyen des équations suivantes :

$$\underbrace{C^{32}H^{34}O^{2}}_{\text{Éthal.}} + KO, HO = \underbrace{C^{32}H^{31}O^{3}, KO}_{\text{Acide éthalique.}} + 4H,$$

$$\underbrace{C^{36}H^{34}O^{4}}_{\text{Ac. oléique.}} + 2(KO, HO) = \underbrace{C^{32}H^{31}O^{3}, KO}_{\text{Acide ethalique.}} + \underbrace{C^{4}H^{3}O, KO}_{\text{Acétate de potasse.}} + 2H.$$

L'acide éthalique est un corps solide, incolore, inodore, et plus léger que l'eau. Insoluble dans ce liquide, il se dissout en quantité considérable dans l'alcool et l'éther bouillants. Saturées, ces dissolutions se prennent en masse par le refroidissement ; étendues, au contraire, elles laissent cristalliser l'acide sous la forme d'aiguilles fines qui se disposent en aigrettes. Il fond à 62 degrés et se prend par le refroidissement en une masse formée de paillettes brillantes et d'aspect nacré. D'après M. Fremy, l'acide palmitique qui a été chauffé à 250 degrés, tout en conservant la même composition et les mêmes propriétés, affecterait une forme cristalline différente en se séparant de sa dissolution alcoolique.

La composition de l'acide éthalique est représentée par la formule

$$C^{32}H^{32}O^{4}.$$

ACIDE MARGARIQUE. Éq. = 3375 ou 270.

§ 1253. Cet acide se produit par la saponification des matières grasses qui renferment de la margarine. On peut à cet effet employer, soit de la graisse d'homme, soit des huiles végétales, en ayant soin, dans ce dernier cas, de les exposer préalablement au froid, afin de séparer la partie concrète qu'on débarrasse d'une nouvelle quantité du produit liquide qui l'accompagne par l'expression entre des matières absorbantes. Lors donc qu'on s'est procuré de la margarine à peu près pure, on la fait bouillir avec une lessive de potasse jusqu'à ce qu'elle soit complétement attaquée. On étend alors la liqueur d'eau et l'on y ajoute une dissolution concentrée de sel marin ; on détermine ainsi la séparation d'un margarate alcalin, celui-ci n'étant pas sensiblement soluble dans une liqueur qui renferme un excès de chlorure de sodium. Le savon étant bien desséché par une longue exposition au bain-marie, on le broie, puis on le fait macérer pendant vingt-quatre heures dans le double de son poids d'alcool ; on le jette sur un filtre et on le lave avec une nouvelle quantité de ce liquide. Le produit qui reste sur le filtre renfermant toujours une petite quantité d'oléate, M. Chevreul conseille de le faire dissoudre dans 200 fois son poids d'alcool bouillant et d'abandonner la liqueur à un refroidissement gradué. Le margarate se dépose alors peu à peu sous la forme de paillettes nacrées qu'on peut purifier par une nouvelle cristallisation. En décompo-

sant le margarate alcalin par un excès d'acide chlorhydrique bouillant, l'acide margarique vient se rendre à la surface sous forme d'une huile qui se concrète par le refroidissement. On le purifie par des lavages à l'eau, puis par des cristallisations dans l'alcool.

On peut suivre une autre méthode pour extraire l'acide margarique du savon formé par la graisse d'homme ou par l'huile d'olive. Celle-ci consiste à précipiter la dissolution du savon de potasse par un sel de plomb et à épuiser le précipité lavé et séché par l'éther qui dissout l'oléate, sans toucher au margarate; en traitant ce résidu par un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique bouillants, on obtient un dépôt de chlorure de plomb, tandis que l'acide margarique dissous dans l'alcool bouillant s'en sépare en partie par le refroidissement, en partie par l'évaporation.

A l'état de pureté, l'acide margarique fond à 60 degrés et se prend par le refroidissement en aiguilles brillantes qui s'enchevêtrent les unes dans les autres. Insoluble dans l'eau, il se dissout en forte proportion dans l'alcool et l'éther. Ces dissolutions rougissent faiblement la teinture de tournesol, décomposent les carbonates alcalins et abandonnent l'acide par l'évaporation sous la forme d'aiguilles nacrées.

Distillé avec l'acide phosphorique anhydre, l'acide margarique donne une grande quantité d'un corps entièrement neutre.

Traité par l'acide sulfurique concentré, l'acide margarique se dissout; la liqueur, suivant qu'elle est traitée par l'eau froide ou par l'eau chaude, laisse séparer deux nouveaux acides auxquels M. Fremy donne les noms d'*acide métamargarique* et d'*acide hydromargarique*.

Lorsqu'on distille l'acide margarique, une grande partie passe inaltérée, surtout lorsqu'on opère sur de petites quantités de matière. Si l'on en distille beaucoup, au contraire, il se dégage de l'acide carbonique en même temps qu'il se forme une substance neutre présentant l'aspect d'écailles d'un éclat nacré, à laquelle on donne le nom de *margarone*. Cette substance se forme en quantité beaucoup plus considérable lorsqu'on distille l'acide margarique en présence d'un excès de chaux.

La composition de l'acide margarique est représentée par la formule

$$C^{34}H^{34}O^{4}.$$

ACIDE STÉARIQUE. Éq. = 3550 ou 284.

§ 1254. L'acide stéarique, dont on doit la découverte à M. Chevreul, s'obtient par la saponification de la partie concrète du suif au moyen des alcalis. Ce savon étant obtenu par la méthode ordinaire, on le fait dissoudre dans 6 à 8 parties d'eau chaude, puis on ajoute à la dissolution 40 à 50 parties d'eau froide, et l'on abandonne le liquide à lui-même à une température de 10 à 15 degrés. Il se sépare ainsi une substance nacrée formée d'un mélange de bistéarate et de bimargarate de potasse. On la recueille sur un filtre et on la lave. Ce précipité, séché convenablement, est dissous à la température de l'ébullition par de l'alcool à $\frac{82}{100}$, qui laisse déposer en se refroidissant la majeure partie du bistéarate. Celui-ci, purifié par plusieurs cristallisations, est enfin décomposé par l'acide chlorhydrique.

A l'état de pureté, l'acide stéarique est incolore, inodore et insipide. Suivant M. Chevreul, il fond à 70 degrés et se prend par le refroidissement en aiguilles blanches et brillantes. Insoluble dans l'eau, il se dissout aisément dans l'alcool et mieux encore dans l'éther.

Soumis à la distillation en petite quantité, il ne s'altère pas sensiblement; en masse, il éprouve une altération profonde, laisse dégager de l'acide carbonique et donne des hydrogènes carbonés ainsi qu'une substance solide neutre, à laquelle on donne le nom de *stéarone*.

L'acide azotique concentré l'altère; à la température de l'ébullition, il se dégage des vapeurs rutilantes, et l'on obtient une série d'acides solides homologues de l'acide oxalique, ainsi qu'une série d'acides liquides homologues de l'acide formique.

L'acide phosphorique anhydre chauffé avec l'acide stéarique l'altère profondément; on obtient une matière gélatineuse insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'éther, cristallisant fort mal, et fusible entre 55 et 60 degrés. Ce corps paraît ne différer de l'acide stéarique que par les éléments de l'eau.

Le mélange d'acides stéarique et margarique obtenu par la saponification des graisses solides est employé depuis un certain nombre d'années pour l'éclairage sous le nom de *bougie stéarique*. Nous dirons quelques mots du mode employé dans les arts pour la pré-

paration de ce produit, lorsque nous nous occuperons de l'étude des matières grasses.

La composition de l'acide stéarique est représentée par la formule

$$C^{36}H^{36}O^{4}.$$

DEUXIÈME GROUPE.

Acides de la forme........ $C^{2m}H^{2m-2}O^{4}$,
Dérivés des alcools........ $C^{2m}H^{2m}O^{2}$.

§ 1255. On connaît une série d'acides qui diffèrent des précédents au point de vue de la composition, en ce que chaque terme renferme 2 équivalents d'hydrogène de moins que celui qui lui correspond dans la série formique. C'est ainsi qu'à l'acide propionique, dont la composition est exprimée par la formule

$$C^{6}H^{6}O^{4},$$

correspond le composé représenté par la formule

$$C^{6}H^{4}O^{4}.$$

Les acides de cette série sont peu nombreux; on n'en connaît dans l'état actuel que cinq ou six; nous n'en décrirons que trois, les propriétés des autres se trouvant entièrement calquées sur celle des précédents.

Nous allons donner sous forme de tableau la composition de ces différents acides:

	$C^{4}H^{2}O^{4}$?
Acide acrylique......	$C^{6}H^{4}O^{4}$ = 4 vol. vap.,
	$C^{8}H^{6}O^{4}$?
Acide angélique......	$C^{10}H^{8}O^{4}$ = 4 vol. vap.,
	$C^{12}H^{10}O^{4}$?
Acide damalurique...	$C^{14}H^{12}O^{4}$?
	$C^{16}H^{14}O^{4}$?
Acide campholique...	$C^{18}H^{16}O^{4}$ = 4 vol. vap.
....	....
	$C^{20}H^{18}O^{4}$?
Acide moringique....	$C^{30}H^{28}O^{4}$.
Acide oléique.......	$C^{36}H^{34}O^{4}$.
Acide érucique......	$C^{44}H^{42}O^{2}$.

Ces acides, dont les caractères généraux sont moins bien connus que ceux des acides du groupe formique, jouissent tous de cette propriété commune de se dédoubler, sous l'influence de l'hydrate de potasse et d'une température de 200 degrés, en acide acétique et en un autre acide homologue de ce dernier renfermant une quantité de carbone complémentaire; de telle sorte qu'en représentant la composition générale de ces acides par la formule

$$C^m H^{m-2} O^4 = 4 \text{ vol. vap.},$$

on a

$$C^m H^{m-2} O^4 + 2H + O^4 = C^4 H^4 O^4 + C^{m-4} H^{m-4} O^4.$$

On repasse de cette façon de ces acides à ceux du groupe précédent.

ACIDE ACRYLIQUE. Éq. = 900 ou 72.

§ 1256. Ce composé se forme par l'oxydation de l'acroléine. La proportion d'acide formé dépend essentiellement de l'agent employé pour en opérer l'oxydation. Fait-on intervenir un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, l'action est tellement énergique, qu'on n'obtient que de l'acide acétique. N'emploie-t-on que le peroxyde de manganèse seul ou le peroxyde de plomb, il ne se produit pas d'action sensible. L'agent qu'il est préférable d'employer pour déterminer l'oxydation de l'acroléine et sa conversion en acide acylique est l'oxyde d'argent. A peine ces deux corps sont-ils en contact, qu'une action très-vive se manifeste; il se dégage beaucoup de chaleur en même temps que l'odeur irritante de l'acroléine disparaît; de l'argent se dépose à l'état métallique, tandis que l'eau retient en dissolution de l'acrylate d'argent. Une fois qu'on s'est procuré ce sel à l'état sec, on peut obtenir l'acide acrylique au maximum de concentration en l'introduisant dans un tube à travers lequel on dirige un courant d'acide sulfhydrique desséché. L'action est tellement énergique, que, loin de chauffer le mélange, il faut, au commencement de l'opération, refroidir le vase qui le contient et n'élever la température qu'à la fin pour terminer la distillation de l'acide acrylique. On achève de le purifier en lui faisant subir une nouvelle rectification.

Ainsi préparé, l'acide acrylique est un liquide incolore, très-

limpide, d'une odeur acide agréable qui rappelle celle du vinaigre. Refroidi jusqu'à 0 degré, il ne se solidifie pas. Sa saveur est franchement acide; l'eau le dissout en toute proportion; son point d'ébullition paraît intermédiaire entre celui de l'acide formique et celui de l'acide acétique. La distillation ne lui fait subir aucune altération. L'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique étendus ne le décomposent pas même à chaud, mais l'acide azotique et tous les corps qui peuvent abandonner facilement de l'oygène le dédoublent facilement en acides acétique et formique.

L'équation suivante rend parfaitement compte de cette transformation :

$$C^6H^4O^4 + 2HO + 2O = C^2H^2O^4 + C^4H^4O^4.$$

Les alcalis hydratés, potasse et soude, produisent une action analogue.

La composition de l'acide acrylique est représentée par la formule

$$C^6H^4O^4 = 4 \text{ vol. vap.}$$

ACIDE ANGÉLIQUE. Éq. = 1250 ou 100.

§ 1257. Cet acide se rencontre dans la racine de plusieurs espèces d'angélique; on l'obtient facilement par l'action réciproque de l'essence de camomille et de l'hydrate de potasse sous l'influence de la chaleur. La première méthode ne donne qu'une faible quantité de produits; la seconde permet, au contraire, de l'obtenir en quantité considérable; nous ne décrirons que cette dernière.

Lorsqu'on traite l'essence de camomille par l'hydrate de potasse solide à une douce chaleur, on obtient une masse gélatineuse; celle-ci, lorsqu'on continue à chauffer, dégage, à une certaine époque, une grande quantité de gaz hydrogène. Si l'on retire alors la matière du feu, la réaction continue et s'achève d'elle-même, une portion d'un carbure d'hydrogène contenu dans l'huile brute se volatilise, et l'on obtient un résidu formé d'angélate de potasse et de l'excès de potasse employée. On dissout ce résidu dans l'eau, on l'agite fortement, puis on l'abandonne au repos; de cette façon l'huile hydrocarburée, qui n'a pas été modifiée par la potasse, vient se rassembler à la surface du liquide. On décante la liqueur

aqueuse à l'aide d'une pipette, puis on la sursature avec de l'acide sulfurique étendu ; bientôt il se sépare une matière huileuse qui se rassemble à la surface et ne tarde pas à se concréter : on la purifie en l'exprimant entre des doubles de papier buvard et la soumettant à la distillation.

L'acide angélique cristallise en prismes volumineux, longs, striés, incolores et sans eau de cristallisation. Il possède une saveur acide, piquante, et une odeur aromatique particulière. Il fond à 45 degrés, bout à 190 degrés et distille sans altération.

Peu soluble dans l'eau froide, il se dissout en assez forte proportion dans l'eau bouillante. L'alcool, l'éther, les huiles grasses et volatiles le dissolvent en quantité notable. Sous l'influence d'agents oxydants, l'acide angélique se transforme en acides acétique et propionique. On peut réaliser cette transformation soit en faisant intervenir l'acide azotique, soit par l'action de l'hydrate de potasse.

Dans le premier cas, on a

$$C^{10}H^{8}O^{4} + 2HO + 2O = C^{4}H^{4}O^{4} + C^{6}H^{6}O^{4};$$

dans le second, on a

$$C^{10}H^{8}O^{4} + 4\,HO = C^{4}H^{4}O^{4} + C^{6}H^{6}O^{4} + 4\,H.$$

La composition de l'acide angélique est représentée par la formule

$$C^{10}H^{8}O^{4} = 4 \text{ vol. vap.}$$

ACIDE OLÉIQUE. Éq. = 3525 ou 282.

§ 1258. Cet acide s'obtient par la saponification des huiles végétales non siccatives et des graisses animales, c'est l'un des produits accessoires de la fabrication des bougies stéariques. Pour obtenir l'acide oléique pur au moyen de l'acide brut fourni par les fabriques de bougies, on fait digérer ce dernier, pendant quelques heures, avec la moitié de son poids de massicot en poudre fine ; il se forme alors un mélange d'oléate et de margarate de plomb. Si l'on agite ce mélange avec deux fois son volume d'éther, puis qu'on l'abandonne au repos pendant vingt-quatre heures, l'oléate de plomb se dissout seul, tandis que le margarate demeure indis-

sous. La dissolution éthérée de l'oléate de plomb étant traitée par de l'acide chlorhydrique étendu, l'acide oléique se dissout dans l'éther à mesure qu'il se sépare, et vient se rendre à la surface du mélange. Cette dissolution, évaporée lentement, laisse déposer l'acide qu'on reprend par de la potasse, et l'on ajoute une dissolution saturée de sel marin pour séparer le savon sous forme de grumeaux. Ce dernier étant purifié par expression et redissous de nouveau, puis décomposé par l'acide tartrique, fournit de l'acide oléique pur qu'on prive de l'eau qu'il avait entraînée par une dessiccation au bain-marie.

L'acide oléique pur est un liquide incolore et limpide, de consistance huileuse, dépourvu d'odeur et de saveur. Il est plus léger que l'eau ; il ne rougit pas la teinture de tournesol. Il se concrète vers 4 degrés, en formant une masse cristalline très-dure ; lorsqu'on refroidit fortement sa dissolution alcoolique saturée, celle-ci laisse déposer de fines aiguilles. La distillation l'altère en fournissant des gaz carburés, de l'acide carbonique, de l'acide acétique, des acides caprylique et caprique, ainsi qu'une huile hydrocarbonée chargée d'acide sébacique.

Exposé au contact de l'air, l'acide oléique sous forme solide ne s'altère pas sensiblement ; l'acide liquide, au contraire, s'altère d'une manière rapide, rancit et perd la propriété de se solidifier lorsqu'on l'expose au froid.

Lorsque l'acide oléique est pur, il fournit, à la distillation sèche, beaucoup d'acides sébacique, caprique et caprylique. Lorsqu'il a été modifié par exposition au contact de l'air, il ne donne plus sensiblement de ces produits. L'acide nitreux convertit l'acide oléique en un acide isomère, solide à la température ordinaire, auquel on donne le nom d'*acide élaïdique*. L'acide azotique concentré attaque vivement l'acide oléique à l'aide de la chaleur, dégage d'abondantes vapeurs rutilantes et donne naissance à un grand nombre d'acides qui appartiennent à la série formique et à la série oxalique. L'acide sulfurique concentré le dissout et donne naissance à un composé désigné sous le nom d'*acide sulfo-oléique*, que l'eau décompose ; selon que cette décomposition se fait à froid ou à chaud, il se forme, suivant M. Fremy, deux acides distincts : il donne à celui qui se forme dans le premier cas le nom d'*acide méta-oléique* ; il désigne le second sous le nom d'*acide*

hydroléique. L'hydrate de potasse, sous l'influence d'une température de 220 degrés, transforme l'acide oléique en un mélange d'acide acétique et d'acide palmitique, ainsi que l'explique l'équation suivante :

$$C^{36}H^{34}O^4 + 4HO = C^4H^4O^4 + C^{32}H^{32}O^4 + 4H.$$

La composition de l'acide oléique est représentée par la formule

$$C^{36}H^{34}O^4.$$

ACIDE ÉLAÏDIQUE. Éq. = 3525 ou 282.

§ 1259. Cet acide s'obtient en faisant réagir l'azotate d'oxydule de mercure ou la vapeur nitreuse sur l'acide oléique. On peut remplacer les vapeurs nitreuses par une petite quantité d'acide azotique fumant, saturé de ce produit. La conversion de l'acide oléique en acide élaïdique s'opère sans que la matière change de composition ni de poids : peut-être cette transformation est-elle le résultat de l'action de l'acide nitreux sur quelques traces de matière organique, d'une altération facile; on a constaté du moins dans cette transformation la production d'une petite quantité d'azotate d'ammoniaque, ainsi que celle d'un corps huileux et indifférent.

L'acide élaïdique fond vers 45 degrés. Insoluble dans l'eau, il se dissout en forte proportion dans l'alcool et se sépare d'une dissolution concentrée, sous la forme de belles lames nacrées qui ressemblent à l'acide benzoïque. L'éther le dissout moins bien que l'alcool. Lorsqu'on maintient pendant un certain temps l'acide élaïdique fondu au contact de l'air, il absorbe une forte proportion d'oxygène, rancit, et ne peut plus se solidifier par l'acide nitreux. Sous des influences oxydantes, et notamment sous l'influence de l'hydrate de potasse, il se convertit en un mélange d'acide acétique et palmitique avec dégagement d'hydrogène, de la même manière que l'acide oléique.

La composition de l'acide élaïdique, de même que celle de l'acide oléique, est représentée par la formule

$$C^{36}H^{34}O^4.$$

On rencontre dans l'huile de moutarde, ainsi que dans l'huile de

colza, un acide liquide désigné sons le nom d'*acide brassoléique,* qui jouit de la propriété de se transformer en un acide solide isomérique sous l'influence des vapeurs nitreuses; il en est de même de l'acide *doéglique,* acide gras liquide extrait de l'huile de dauphin. Peut-être les acides angélique et campholique sont-ils les homologues de l'acide élaïdique; dans ce cas, il resterait à trouver les acides liquides isomères homologues de l'acide oléique.

TROISIÈME GROUPE.

Acides de la forme................ $C^{2m}H^{2m-4}O^4$,
Dérivés des alcools de la forme...... $C^{2m}H^{2m-2}O^2$.

ACIDES SORBIQUE ET PARASORBIQUE. Éq. = 1550 ou 124.

§ 1260. Lorsqu'on soumet à la distillation les eaux mères des baies du sorbier employées à la préparation de l'acide malique, on obtient une huile volatile qui, d'après les recherches de M. Hofmann, est un acide bien défini qu'il désigne sous le nom d'*acide parasorbique*.

A l'état de pureté, c'est un liquide incolore, transparent, très-limpide et dont l'odeur aromatique est fort pénétrante. Sa densité est de 1,068. Il bout à 221 degrés.

Sensiblement soluble dans l'eau, cet acide se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Ses solutions sont fort acides.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{12}H^8O^4.$$

Celle de ses combinaisons salines par

$$C^{12}H^7MO^4.$$

Exposé pendant quelques heures avec de l'hydrate de potasse solide à la température de 100 degrés, l'acide parasorbique se change en un sel de potasse d'un acide magnifiquement cristallisé qui présente la plus grande ressemblance avec l'acide benzoïque. La même transformation se produit lorsqu'on fait bouillir l'acide parasorbique avec l'acide chlorhydrique concentré.

L'acide liquide se change dans ces circonstances en un acide

solide par une simple transposition moléculaire. En effet, la composition du produit cristallisé que M. Hofmann désigne sous le nom d'*acide sorbique* est représentée par la formule

$$C^{12}H^{8}O^{4}.$$

Cet acide se dissout en faible proportion dans l'eau froide et en grande quantité dans l'eau bouillante. L'alcool et l'éther le dissolvent avec facilité. Ses dissolutions l'abandonnent soit par un refroidissement lent, soit par évaporation spontanée, sous la forme de lames ou d'aiguilles d'un grand éclat. Fusible à 134°,5, il distille sans altération à une température un peu supérieure.

Son éther, qui présente la plus grande ressemblance avec ceux des acides précédents, est liquide; il bout à 195 degrés.

Le perchlorure de phosphore l'attaque avec violence et fournit le chlorure de sorbyle

$$C^{12}H^{7}ClO^{2}.$$

Distillé sur de la baryte ou de la chaux caustique, il se dédouble en acide carbonique qui se fixe sur la base et en un hydrocarbure

$$C^{10}H^{8}.$$

Par l'ensemble de ses propriétés, l'acide sorbique vient se placer, ainsi que nous le voyons, entre les acides du groupe acétique et du groupe benzoïque dont nous allons tracer l'histoire.

Par sa composition, il occupe une position intermédiaire entre les acides caproïque et benzoïque qui appartiennent à ces deux séries.

QUATRIÈME GROUPE.

Acides de la forme........ $C^{2m}H^{2m-8}O^{4}$,
Dérivés des alcools........ $C^{2m}H^{2m-6}O^{2}$.

§ 1261. A côté des acides précédents viennent s'en placer d'autres qui, présentant avec eux d'incontestables analogies, en diffèrent néanmoins dans leurs allures. Ces acides, auxquels M. Hofmann propose de donner le nom d'*acides aromatiques*, pour rappeler leur origine, et dont l'acide benzoïque peut être considéré comme le type, sont liés entre eux par des relations toutes semblables à

celles qui unissent les acides du groupe formique, c'est-à-dire que chaque terme diffère du précédent par l'addition de C^2H^2; en un mot, ce sont des acides homologues.

Ces acides, contrairement à ceux du groupe formique, possèdent une grande tendance à échanger 1 ou 2 molécules d'hydrogène contre 1 ou 2 molécules de vapeur nitreuse. Sous l'influence de la baryte ou de la chaux, ils se changent en carbonate et en un carbure d'hydrogène correspondant; cette réaction s'accomplit avec une netteté parfaite : il ne se forme pas, comme avec les acides précédents, une série de carbures d'hydrogène polymériques. En représentant ces acides par la formule générale

$$C^m H^n O^4,$$

on a toujours

$$C^m H^n O^4 + 2BaO = 2(CO^2, BaO) + C^m H^{n-2}.$$

Les sels alcalins anhydres formés par ces acides se transforment par la distillation en composés analogues à ceux que fournissent les acétates, en laissant du carbonate pour résidu.

ACIDE BENZOÏQUE. Éq. = 1525 ou 122.

§ 1262. L'acide benzoïque se rencontre tout formé dans un grand nombre de produits naturels, et notamment dans les baumes, particulièrement dans le baume de Tolu et dans le benjoin ; c'est de là qu'il tire son nom. Il se forme dans un grand nombre de réactions.

Lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur l'acide hippurique qu'on rencontre dans les urines de tous les animaux herbivores, il se sublime de l'acide benzoïque.

Les matières animales, telles que la caséine et la gélatine, donnent une petite quantité d'acide benzoïque quand on les soumet à l'action oxydante de l'acide chromique ou d'un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse.

L'amygdaline, substance cristallisée qu'on rencontre dans les amandes amères, se transforme également en acide benzoïque sous l'influence de l'acide azotique.

Enfin l'essence d'amandes amères peut se transformer entièrement en acide benzoïque par simple exposition au contact de l'air.

En effet, l'essence d'amandes amères pure a pour formule

$$C^{14}H^{6}O^{2} = C^{14}H^{5}O^{2} + H.$$

On a pendant longtemps considéré cette essence comme l'hydrure d'un radical ternaire, auquel on donnait le nom de *benzoïle*. Bien que ce radical n'ait pu être isolé, on regarda néanmoins son existence comme très-probable, ce qui permit d'expliquer un grand nombre de faits. Nous verrons plus tard que les résultats obtenus dans ces derniers temps ont forcé d'abandonner cette hypothèse.

Si l'on traite cet hydrure par le chlore, on obtient le composé

$$C^{14}H^{5}O^{2}, Cl,$$

qui, traité par l'eau, donne de l'acide chlorhydrique et de l'acide benzoïque. En effet, on a

$$C^{14}H^{5}O^{2}, Cl + 2HO = ClH + C^{14}H^{5}O^{3}, HO.$$

Exposée au contact de l'air, l'huile d'amandes amères se convertit pareillement en acide benzoïque

$$C^{14}H^{5}O^{2}, H + 2O = C^{14}H^{5}O^{3} + HO.$$

L'acide benzoïque se prépare ordinairement en soumettant à une douce chaleur du benjoin concassé, et placé dans une terrine surmontée d'un long cône en carton percé d'un trou à son sommet. L'acide benzoïque se sublime et se condense sous forme d'aiguilles très-légères sur les parois du cône. On le purifie au moyen d'une seconde sublimation.

On peut encore le préparer au moyen des urines des mammifères herbivores, évaporant celles-ci, précipitant l'acide hippurique au moyen de l'acide chlorhydrique, et chauffant l'acide hippurique impur avec de l'acide sulfurique. Dans ce cas il présente toujours une légère odeur urineuse, qu'on fait disparaître en le sublimant avec un peu de benjoin.

§ 1263. L'acide benzoïque cristallise en aiguilles hexagonales ou en lames flexibles blanches, diaphanes et nacrées. Pur, il est inodore ; chauffé, il acquiert une odeur piquante. Sa saveur est chaude. Il rougit faiblement le tournesol. Il fond à 120 degrés, et bout à 245 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 4,27. L'eau en

dissout $\frac{1}{25}$ de son poids à 100 degrés, et $\frac{1}{200}$ seulement à la température ordinaire.

L'acide sulfurique concentré se combine avec l'acide benzoïque. Le chlore donne naissance à divers produits de substitution.

Un seul est bien connu, c'est l'acide *monochlorobenzoïque*.

L'acide monochlorobenzoïque, à l'état de pureté, se présente sous la forme de petites aiguilles incolores, solubles dans l'eau chaude, l'alcool et l'éther.

L'acide azotique fumant le dissout lentement; si l'on verse au bout de quelques heures de l'eau dans la liqueur acide, on obtient un précipité d'*acide nitromonochlorobenzoïque*,

$$C^{14}H^{4}(AzO^{4})ClO^{4},$$

qui cristallise en grandes tables incolores.

Le perchlorure de phosphore le convertit à l'aide d'une douce chaleur en *chlorure de chlorobenzoïle*,

$$C^{14}H^{4}Cl^{2}O^{2}.$$

L'acide azotique concentré réagit sur l'acide benzoïque à l'aide d'une douce chaleur, et forme, suivant la durée du contact, deux acides azotés représentés par les formules

$$\text{Acide nitrobenzoïque......} \quad C^{14}\begin{pmatrix}AzO^{4}\\H^{4}\end{pmatrix}O^{3},\ HO$$

et

$$\text{Acide binitrobenzoïque....} \quad C^{14}\begin{bmatrix}(AzO^{4})^{2}\\H^{3}\end{bmatrix}O^{3},\ HO.$$

L'acide benzoïque est employé quelquefois en médecine comme stimulant. Introduit dans l'économie, il se transforme en acide hippurique.

§ 1264. Les benzoates alcalins sont employés dans l'analyse pour séparer le peroxyde de fer du protoxyde.

Dans les benzoates neutres, l'oxygène de l'acide est triple de celui de la base.

Il existe des benzoates acides et des benzoates basiques. Les benzoates solubles donnent, par l'addition d'un acide minéral, un précipité d'acide benzoïque.

Soumis à l'action de la chaleur, tous les benzoates se décom-

posent en donnant des produits variables, suivant la nature de la base du sel.

Si l'on distille du benzoate de baryte ou de chaux, par exemple, avec un excès de chaux, il reste du carbonate de chaux, et il distille une huile brune qui renferme tout à la fois de la *benzone*, du *benzène* et un isomère de la *naphtaline*, résultats faciles à expliquer. On a

$$C^{14}H^6O^4, 2CaO = 2(CO^2, CaO) + \underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzène}},$$

$$C^{14}H^5O^3, CaO = CO^2, CaO + \underbrace{C^{13}H^{10}O}_{\text{Benzone}},$$

$$\underbrace{3(C^{13}H^5O)}_{\text{Benzone}} + CaO = CO^2, CaO + \underbrace{C^{25}H^5}_{\text{Hydrocarbure}}.$$

Le *benzoate d'ammoniaque* soumis à la distillation fournit de l'eau et un produit azoté liquide et volatil qu'on désigne sous le nom de *benzonitryle*. On a

$$C^{14}H^5O^3, AzH^3, HO = 4HO + C^{14}H^5Az.$$

Ce dernier produit, qu'on peut considérer comme le *cyanure de phényle*, régénère, sous l'influence des alcalis et de l'eau, de l'acide benzoïque et de l'ammoniaque.

Le benzoate d'ammoniaque, en perdant seulement 2 équivalents d'eau, se change en une amide, la benzamide, dont la composition est représentée par la formule

$$C^{14}H^5O^2, AzH^2.$$

Ce composé peut s'obtenir avec facilité, soit en traitant le chlorure de benzoïle par le gaz ammoniac sec, soit en faisant agir une dissolution aqueuse d'ammoniaque sur l'éther benzoïque.

Sous l'influence des acides et des bases, cette substance peut s'unir à l'eau pour régénérer le benzoate d'ammoniaque.

Mis en présence de l'acide sulfhydrique, le benzonitryle fixe 2 équivalents et se transforme en une substance cristallisable en fines aiguilles jaunes qui ne diffère de la benzamide qu'en ce que les 2 équivalents d'oxygène y sont remplacés par 2 équivalents de soufre. C'est la *benzamide sulfurée*.

ACIDE NITROBENZOÏQUE. Éq. = 2087,5 ou 167.

§ 1265. Lorsqu'on traite l'acide benzoïque par un excès d'acide nitrique fumant, à la température de l'ébullition il se produit un abondant dégagement de vapeurs rutilantes. Si, lorsque ce dégagement vient à cesser, on laisse refroidir la liqueur, il se dépose graduellement des cristaux d'acide nitrobenzoïque, qu'on purifie par de nouvelles cristallisations dans l'eau bouillante.

Cet acide s'obtient également par l'action prolongée de l'acide azotique du commerce sur plusieurs substances, et notamment sur l'acide cinnamique et l'essence de cannelle.

L'acide nitrobenzoïque se dissout aisément dans l'eau bouillante; si la quantité d'eau qu'on emploie pour le dissoudre est insuffisante, l'acide fond en une huile pesante et se dépose, par le refroidissement, sous la forme de petits cristaux incolores. A la température ordinaire, l'eau ne le dissout qu'en très-faible proportion; l'alcool et l'éther le dissolvent aisément.

Les cristaux desséchés fondent à 127 degrés; maintenus à cette température, ils se subliment sans altération. Leur vapeur excite fortement la toux.

Lorsqu'on le distille, il s'en décompose toujours une certaine portion qui donne des produits pyreumatiques.

Les acides azotique et chlorhydrique bouillants le dissolvent sans l'altérer.

Le sulfhydrate d'ammoniaque attaque l'acide nitrobenzoïque; il se dépose du soufre, et l'on obtient un acide amidé, l'*acide benzamique*.

Lorsqu'on introduit dans l'économie de l'acide nitrobenzoïque, celui-ci se transforme en acide nitrohippurique, résultat analogue à celui que fournit l'acide benzoïque.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{14}H^{5}(AzO^{4})O^{4} = C^{14}H^{5}AzO^{8}.$$

ACIDE BINITROBENZOÏQUE. Éq. = 2650 ou 212.

§ 1266. Pour obtenir cet acide, on chauffe un mélange à parties égales d'acide azotique fumant et d'acide sulfurique au maximum de concentration, puis on y projette, par petits fragments, de l'a-

cide benzoïque fondu. Quand la dissolution de l'acide benzoïque est complète, on chauffe doucement, jusqu'à ce que la liqueur acide se trouble fortement; on laisse alors refroidir, puis on ajoute de l'eau : bientôt il se sépare des flocons jaunâtres qui deviennent blancs par le lavage. Lorsque les eaux de lavage cessent de présenter une réaction acide, on dessèche le produit en le comprimant entre des doubles de papier buvard, puis on le dissout dans l'alcool, et l'on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée.

Ainsi préparé, l'acide binitrobenzoïque affecte la forme de prismes raccourcis, incolores et très-brillants. Il fond à une température peu élevée. Lorsqu'on le chauffe avec précaution, il se sublime tout entier en aiguilles déliées; l'eau n'en dissout que des traces à froid, elle en dissout beaucoup plus à chaud. Par le refroidissement, elle laisse déposer l'acide sous la forme d'aiguilles déliées. L'alcool et l'éther le dissolvent en plus fortes proportions, surtout à chaud.

L'acide azotique du commerce le dissout très-bien à chaud sans l'altérer; par le refroidissement, il le laisse déposer sous la forme de cristaux nets et brillants.

L'acide sulfurique concentré le dissout sans altération à une douce chaleur; si l'on élève davantage la température, il en opère la décomposition.

La composition de l'acide binitrobenzoïque est représentée par la formule

$$C^{14}H^{4}(AzO^{4})^{2}O^{4} = C^{14}H^{4}Az^{2}O^{12}.$$

ACIDE TOLUIQUE. Éq. = 1700 ou 136.

§ 1267. Ce composé s'obtient par l'action des agents oxydants sur le cymène, huile hydrocarbonée qu'on rencontre dans l'essence de cumin.

Pour le préparer, on fait réagir de l'acide azotique très-étendu sur cet hydrocarbure. Si l'acide était plus concentré, l'oxydation serait trop violente et la réaction difficile à conduire. On reconnaît que l'opération est terminée, lorsqu'il ne nage plus d'huile à la surface de l'eau du récipient, mais bien des cristaux blancs très-légers. Si l'on arrête la distillation à ce moment, on voit la cornue

se remplir de cristaux par le refroidissement. Plus l'acide azotique est étendu, plus la réaction est lente, mais aussi plus le produit obtenu est pur.

Si l'on faisait usage d'un acide azotique plus concentré, on obtiendrait une grande quantité d'un acide nitrogéné.

L'acide toluique se présente sous la forme de fines aiguilles lorsqu'il se sépare, par le refroidissement, d'une dissolution aqueuse bouillante. Il se dissout presque en toutes proportions dans l'esprit-de-bois, l'alcool et l'éther.

Il fond par la chaleur et se sublime en belles aiguilles; lorsqu'il est pur, il est entièrement dépourvu de saveur et d'odeur; impur, il possède une odeur qui rappelle celle des amandes amères.

L'acide azotique concentré le convertit en acide nitrotoluique. Distillé avec de la chaux ou de la baryte, il se transforme en acide carbonique et en toluène, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$C^{16}H^{8}O^{4} = 2CO^{2} + C^{14}H^{8}.$$

La composition de l'acide toluique est représentée par la formule

$$C^{16}H^{8}O^{4}.$$

Sa génération au moyen du cymène peut s'expliquer au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^{20}H^{14}}_{\text{Cymène.}} + 16O = \underbrace{C^{4}H^{2}O^{8}}_{\text{Acide oxalique.}} + \underbrace{C^{16}H^{8}O^{4}}_{\text{Acide toluique.}} + 4HO.$$

On peut l'obtenir pareillement en faisant bouillir avec de la potasse hydratée le cyanure de benzyle. En effet, on a

$$\underbrace{C^{14}H^{7}, C^{2}Az}_{\text{Cyanure de benzyle.}} + KO + 3HO = AzH^{3} + \underbrace{C^{16}H^{7}O^{3}, KO.}_{\text{Toluate de potasse.}}$$

§ 1268. Lorsqu'on fait bouillir l'acide vulpique avec une solution saturée à chaud d'hydrate de baryte, il se dédouble en acide oxalique qui forme avec la base un précipité blanc, en une liqueur spiritueuse qui n'est autre que de l'esprit-de-bois, et en un acide qui forme avec la baryte un sel soluble.

Cet acide, qu'on peut séparer du sel par une addition d'acide

chlorhydrique, est un isomère de l'acide toluique. Nous le désignerons avec MM. Strecker et Mœller sous le nom d'*acide alphatoluique*.

A l'état de pureté, ce produit se présente sous la forme de lamelles incolores, très-minces, irisées, qui ne sont autre chose que des rhombes aigus. Il présente beaucoup de ressemblance avec l'acide benzoïque. Il fond à 76°,5, et bientôt après exhale des vapeurs irritantes. Il distille sans altération à 265°,5. Sa densité est de 1,3. Il éprouve en fondant une dilatation considérable.

Peu soluble dans l'eau froide, il se dissout abondamment dans l'eau bouillante. L'alcool et l'éther le dissolvent très-bien.

Les alcalis libres et carbonatés le dissolvent facilement et forment des sels très-solubles qui cristallisent avec difficulté.

MM. Strecker et Mœller pensent, en raison des grandes analogies de propriétés qu'il présente avec l'acide benzoïque, que c'est son véritable homologue et non celui qu'on obtient par l'oxydation du cymène.

Les réactifs oxydants ne lui font subir aucune altération. Un mélange d'acide sulfurique concentré et de bichromate de potasse donne de l'huile d'amandes amères.

ACIDE CUMINIQUE. Éq. = 2050 ou 164.

§ 1269. Cet acide s'obtient par l'action de la potasse sur le principe oxygéné de l'essence de cumin. En effet, on a

$$\underbrace{C^{20}H^{12}O^2}_{\text{Ess. de cumin.}} + KO,\ HO = \underbrace{C^{20}H^{11}O^3,\ KO}_{\text{Acide cuminique.}} + 2H.$$

Cet acide cristallise en belles lames incolores, dont l'odeur rappelle celle des punaises.

Il fond un peu au-dessus de 100 degrés et bout vers 260 degrés. Soumis à l'action d'une douce chaleur, il se sublime en belles aiguilles blanches.

L'acide azotique fumant le convertit en acide nitrocuminique.

En présence d'un excès de base, il éprouve une décomposition toute semblable à celle des acides benzoïque et toluique. On a

$$C^{20}H^{12}O^4 + 2CaO = 2(CO^2,\ CaO) + \underbrace{C^{18}H^{12}}_{\text{Cumène}}.$$

ACIDE CINNAMIQUE. Éq. = 1850 ou 148.

§ 1270. L'huile de cannelle, traitée par la potasse caustique, se comporte comme l'huile d'amandes amères. Il se dégage de l'hydrogène, et il se forme du cinnamate de potasse,

$$C^{18}H^{7}O^{2}, H + KO, HO = C^{18}H^{7}O^{3}, KO + 2H.$$

En décomposant le cinnamate alcalin par un acide minéral, l'acide cinnamique se sépare. On peut l'obtenir en cristaux assez volumineux, en abandonnant à l'évaporation spontanée une dissolution alcoolique.

L'acide cinnamique présente la ressemblance la plus parfaite avec l'acide benzoïque.

Distillé sur un excès de base alcaline, il se décompose de la manière suivante :

$$\underbrace{C^{18}H^{8}O^{4}}_{\text{Acide cinnamique.}} + 2CaO = 2(CaO^{2}, CO) + \underbrace{C^{16}H^{8}}_{\text{Cinnamène.}}.$$

Chauffé avec de l'acide azotique, l'acide cinnamique se change successivement en acides benzoïque et nitrobenzoïque.

Sous l'influence de l'hydrate de potasse solide et d'une température de 200 degrés, l'acide cinnamique se dédouble, suivant M. Chiozza, en acides acétique et benzoïque, avec dégagement d'hydrogène, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$C^{18}H^{8}O^{4} + 2(KO, HO) = C^{4}H^{3}O^{3}, KO + C^{14}H^{5}O^{3}, KO + 2H.$$

La composition de l'acide cinnamique est représentée par la formule

$$C^{18}H^{8}O^{4}.$$

CONSIDÉRATIONS SUR LES ACIDES ANHYDRES.

§ 1271. Tous les acides que nous avons examinés dans ce chapitre sont hydratés; pendant longtemps toutes les tentatives qu'on a faites pour en isoler les *anhydrides* correspondants sont restées infructueuses : c'est ainsi qu'en faisant réagir l'acide phosphorique anhydre et tous les agents de déshydratation les plus énergiques, on ne parvenait qu'à opérer la décomposition de l'acide hydraté sans

mettre en liberté la moindre trace d'acide anhydre. On avait donc désespéré de pouvoir obtenir ces anhydrides, et l'on avait été conduit à penser que peut-être les acides monobasiques étaient incapables de fournir des composés de cette nature, lorsque M. Gerhardt, dans un travail des plus remarquables, est venu mettre leur existence en évidence de la manière la plus nette en se fondant sur les considérations suivantes, et à l'aide des réactions que nous allons décrire.

Supposons que tous les acides volatils monobasiques dérivent de l'eau considérée sous le même volume,

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

En remplaçant 1 des 2 équivalents d'hydrogène de cette eau par 1 équivalent d'acétyle ou de benzoïle, nous obtiendrons les composés

$$\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = 4 \text{ vol. vap.},$$

$$\left.\begin{matrix} C^{14}H^5O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = 4 \text{ vol. vap.},$$

qui ne sont autre chose que l'acide acétique et l'acide benzoïque au maximum de concentration, dont nous avons décrit précédemment les propriétés.

Si nous remplaçons dans la molécule d'eau de tout à l'heure le deuxième équivalent d'hydrogène par un nouvel équivalent d'acétyle ou de benzoïle, nous aurons

$$\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right\} O^2 = 4 \text{ vol. vap.},$$

$$\left.\begin{matrix} C^{14}H^5O^2 \\ C^{14}H^5O^2 \end{matrix}\right\} O^2 = 4 \text{ vol. vap.},$$

qui devront représenter l'acide acétique ou l'acide benzoïque anhydres, les formules de ces acides devant correspondre, comme l'eau d'où ils dérivent, à 4 volumes de vapeur.

Si telle est réellement la constitution de ces composés, il est évident qu'on devra leur donner naissance en faisant réagir du chlorure d'acétyle sur de l'acétate de potasse anhydre et du chlo-

rure de benzoïle sur le benzoate anhydre de la même base; en effet, dans ces deux cas on obtient les résultats suivants :

$$C^4H^3O^3, KO + C^4H^3ClO^2 = KCl + C^8H^6O^6,$$
$$C^{14}H^5O^3, KO + C^{14}H^5ClO^2 = KCl + C^{28}H^{10}O^6,$$

qu'on peut formuler ainsi qu'il suit :

$$\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\K\end{matrix}\right\}O^2 + \left\{\begin{matrix}C^4H^3O^2\\Cl\end{matrix}\right\} = KCl + \left\{\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}O^2,$$
$$\left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\K\end{matrix}\right\}O^2 + \left\{\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\Cl\end{matrix}\right\} = KCl + \left\{\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\C^{14}H^5O^2\end{matrix}\right\}O^2.$$

Or, ces composés représentent bien les acides acétique et benzoïque anhydres, et de plus les formules précédentes correspondent bien à 4 volumes de vapeur.

A l'aide de cette méthode fort simple et fort ingénieuse, M. Gerhardt a pu non-seulement isoler un grand nombre d'acides anhydres, mais encore produire des acides doubles résultant de la combinaison de deux acides anhydres entre eux, résultat analogue à celui que présentent les éthers mixtes. C'est ainsi qu'en faisant agir du chlorure d'acétyle sur du valérate de potasse sec, on obtient un *acide acétovalérique* qui ne diffère de l'acide acétique anhydre qu'en ce que 1 équivalent d'acétyle se trouve remplacé par 1 équivalent de valéryle. La formation de ce produit peut s'exprimer facilement à l'aide de l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix}C^{10}H^9O^2\\K\end{matrix}\right\}O^2 + \left\{\begin{matrix}C^4H^3O^2\\Cl\end{matrix}\right\} = KCl + \left\{\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^{10}H^9O^2\end{matrix}\right\}O^2.$$

On voit par là qu'il existe entre un anhydride et l'acide hydraté qui lui correspond les mêmes relations qu'entre l'éther et l'alcool, et qu'on peut faire dériver de l'eau le même acide sous forme d'hydrate ou sous celle d'anhydride, suivant qu'on remplace une molécule d'hydrogène ou toutes deux, par le radical de l'acide.

CHAPITRE CINQUANTE-HUITIÈME.

ALCOOLS DIATOMIQUES OU GLYCOLS.

Production des glycols par synthèse. — Relations qu'on observe entre les glycols et l'alcool ordinaire. — Produits d'oxydation. — Action des hydracides. — Glycol monochlorhydrique, glycol dichlorhydrique. — Action des oxacides. — Glycol monoacétique, glycol diacétique. — Glycol monobutyrique, glycol dibutyrique. — Glycol valérique. — Glycol distéarique. — Glycol dibenzoïque. — Glycol succinique. — Glycol oxalique. — Oxyde d'éthylène. — Propylglycol. — Butylglycol. — Amylglycol. — Analogies de ces divers composés avec le glycol.

---

§ 1272. Entre les différents alcools que nous avons examinés précédemment et la glycérine, dont l'étude fera l'objet d'un prochain chapitre, viennent se placer des produits fort intéressants, qui nous offriront un ensemble de propriétés entièrement comparables à celles de l'alcool, tout en présentant une physionomie toute particulière. Ces composés, dont on doit la découverte à M. Wurtz, ont reçu de ce chimiste le nom de *glycols*, qui sert à rappeler la double analogie qui les rattache à l'alcool d'une part, à la glycérine de l'autre.

Nous trouverons entre ces composés et l'alcool vinique les mêmes relations que celles qu'on observe entre l'acide oxalique et l'acide acétique, l'acide succinique et l'acide butyrique. De même qu'un acide bibasique exige 2 équivalents de base pour sa neutralisation complète, de même un glycol pour s'éthérifier complétement, en présence d'un acide monobasique, exige 2 équivalents de cet acide, avec élimination de 4 équivalents d'eau.

Nous considérerons donc les glycols comme des alcools diatomiques, exprimant par là qu'ils possèdent une capacité de saturation double de celle de l'alcool ordinaire.

On connaît aujourd'hui quatre glycols parfaitement définis,

savoir :

Le glycol	vinique......	$C^4 H^6 O^4$,
»	propylique...	$C^6 H^8 O^4$,
»	butylique....	$C^8 H^{10} O^4$,
»	amylique....	$C^{10} H^{12} O^4$.

Ces produits, dont la composition ne diffère, comme on voit, de celle des alcools monoatomiques qui leur correspondent que par 2 équivalents d'oxygène en plus, peuvent tous s'obtenir synthétiquement, à l'aide du gaz oléfiant et de ses divers homologues.

PREMIER GROUPE.

Composés de la forme : $C^{2m} H^{2m+2} O^4$.

GLYCOL. Éq. = 775 ou 62.

§ 1273. Tout le monde sait que le gaz oléfiant, en s'assimilant une molécule de gaz bromhydrique, donne naissance au produit

$$C^4 H^5 Br,$$

qui, par son contact avec les hydrates alcalins, peut reproduire le composé

$$C^4 H^5 O, HO = C^4 H^6 O^2,$$

qui n'est autre que l'alcool ordinaire.

Ce même gaz oléfiant, en s'unissant à 2 molécules de brome, engendre un composé diatomique, la liqueur des Hollandais bromée

$$C^4 H^4 Br^2,$$

qui, sous l'influence de l'oxyde d'argent et de l'eau, échange son brome pour de l'oxygène, donnant naissance à

$$C^4 H^4 O^2, 2 HO = C^4 H^6 O^4,$$

alcool diatomique qui n'est autre que le glycol.

En soumettant au même traitement les divers homologues de la liqueur des Hollandais bromée

$$C^6 H^6 Br^2,$$
$$C^8 H^8 Br^2,$$
$$C^{10} H^{10} Br^2,$$
....

on obtient successivement le *propylglycol,* le *butylglycol,* etc., composés qui sont au glycol ce que les alcools propylique et butylique sont à l'alcool ordinaire.

Il est préférable, pour opérer cette synthèse, de substituer à l'oxyde d'argent des sels de ce métal desséchés avec soin : on obtient ainsi du bromure d'argent et des éthers composés du glycol, qu'il suffit de décomposer ensuite par les alcalis pour en retirer cette substance. Supposons, par exemple, qu'on ait fait réagir sur 1 équivalent de bromure d'éthylène 2 équivalents d'acétate d'argent, on obtiendra du bromure d'argent et du glycol diacétique. C'est ce qu'exprime l'équation suivante :

$$2\left\{\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ Ag \end{matrix}\right\}O^2 + C^4H^4Br^2 = 2\,AgBr + \left\{\begin{matrix} C^4H^4 \\ (C^4H^3O^2)^2 \end{matrix}\right\}O^4.$$

L'action est déterminée, dans cette circonstance, par l'affinité considérable du brome pour l'argent.

Pour 100 parties de bromure d'éthylène, on prend 180 parties d'acétate d'argent bien sec. On mêle ces deux substances dans un mortier, en leur ajoutant une quantité d'acide acétique cristallisable capable de former une pâte molle. Cette dernière, introduite dans un ballon à long col, est chauffée pendant plusieurs jours au bain-marie. On reconnaît que la réaction est terminée, lorsqu'une petite portion du mélange, exprimée dans du papier buvard, laisse un résidu complétement fusible de bromure d'argent. Lorsque ce terme est atteint, on laisse refroidir le ballon, puis on en épuise le contenu par l'éther, dont on se débarrasse ensuite par une rectification au bain-marie.

Le résidu, soumis à la distillation, commence à bouillir vers 100 degrés, le thermomètre monte rapidement à 120, et s'y fixe pendant quelque temps ; il distille alors de l'acide acétique, puis la température s'élève graduellement jusque vers 200 degrés. Toute la portion de liquide qui passe à partir de 140 degrés est mise de côté, elle renferme une forte proportion de glycol diacétique. Une fois qu'on s'est procuré cette substance, on peut en extraire le glycol, en la distillant soit avec de l'hydrate de potasse, soit avec une dissolution concentrée d'hydrate de baryte. On n'obtient pas du premier coup du glycol pur ; le produit distillé renferme, en effet, outre de l'eau, quelques traces d'un li-

quide huileux et empyreumatique. Pour le débarrasser de ces impuretés, il suffit de le soumettre à de nouvelles rectifications, en recueillant à part ce qui passe seulement au-dessus de 180 degrés.

§ 1274. A l'état de pureté, le glycol est un liquide incolore, inodore et légèrement visqueux. Il possède une saveur sucrée. Sa densité à zéro est de 1,125. Sa densité de vapeur a été trouvée par expérience de 2,164.

Le glycol bout à 197 degrés, et distille sans altération jusqu'à la dernière goutte. Refroidi par le bain d'acide carbonique solide et d'éther, il acquiert une consistance gommeuse, sans se solidifier complétement.

Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'eau. L'éther n'en prend que des traces.

Sa composition est représentée par la formule

$$C^4H^6O^4 = 4 \text{ vol. vap.}$$

Il dissout l'hydrate de potasse avec dégagement de chaleur. Le carbonate de potasse s'y dissout sensiblement, ainsi que le chlorure de sodium, et surtout le chlorure de calcium. Le chlorure de zinc s'y dissout avec dégagement de chaleur. Le sublimé corrosif y est tellement soluble à chaud, que la liqueur se prend en masse par le refroidissement.

Le chlore agit sur le glycol, mais moins énergiquement que sur l'alcool.

Il se mélange à l'acide sulfurique en s'échauffant beaucoup et se colorant à peine; il se forme sans doute dans cette circonstance un acide analogue à l'acide sulfovinique.

Lorsqu'on projette un globule de potassium dans du glycol, une vive action se manifeste, et la masse noircit. Avec le sodium, l'action est plus calme, le métal disparaît graduellement, et la liqueur reste complétement incolore. Il se dégage de l'hydrogène pur. On obtient dans cette réaction deux produits distincts, savoir :

Du glycol monosodé..... $\left\{\begin{matrix} C^4H^5O^4 \\ Na \end{matrix}\right.$,

Du glycol disodé........ $\left\{\begin{matrix} C^4H^4O^4 \\ Na^2 \end{matrix}\right.$.

Lorsqu'on humecte du noir de platine avec une goutte de glycol, la température s'élève immédiatement, des vapeurs blanches se dégagent, une odeur de caramel se manifeste, le noir de platine rougit en quelques points, et le glycol disparaît bientôt en donnant naissance à des produits volatils, parmi lesquels prédominent l'acide carbonique et la vapeur d'eau.

En remplaçant le glycol anhydre par une dissolution de cette substance, dans trois fois environ son volume d'eau, humectant le noir de platine avec ce mélange qu'on dispose dans un matras préalablement rempli d'acide carbonique, et dans lequel on ne fait arriver l'air qu'ultérieurement et d'une manière très-lente, l'oxydation marche régulièrement, et le glycol se convertit entièrement en acide glycollique. Cette réaction, comparable à celle que nous présente l'alcool placé dans les mêmes circonstances, peut s'expliquer au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^4H^6O^4}_{\text{Glycol.}} + 4O = 2HO + \underbrace{C^4H^4O^6}_{\text{Acide glycollique.}}.$$

L'acide azotique oxyde le glycol très-énergiquement. Emploie-t-on l'acide fumant, l'action est des plus vives, des torrents de vapeurs nitreuses se dégagent, et l'on obtient une abondante cristallisation d'acide oxalique. Avec l'acide ordinaire, l'action est beaucoup plus faible : il se forme encore, dans ce cas, de l'acide glycollique, mais l'acide oxalique est le produit principal de la réaction. La formation de ce dernier produit peut s'expliquer au moyen de l'équation

$$C^4H^6O^4 + 8O = 4HO + C^4H^2O^8.$$

En employant de l'acide très-dilué, l'action exige un temps considérable pour s'accomplir entièrement; le produit dominant est alors l'acide glycollique, mais on constate encore la production d'une petite quantité d'acide oxalique.

L'hydrate de potasse, à la température de 250 degrés, oxyde énergiquement le glycol, de l'hydrogène se dégage, il se forme une petite quantité de carbonate et de glycollate alcalin; le produit principal est encore ici de l'oxalate de potasse. L'équation suivante rend parfaitement compte de la réaction :

$$C^4H^6O^4 + 2(KO, HO) = C^4O^6, 2KO + 8H.$$

ACTION DES HYDRACIDES SUR LE GLYCOL.

§ 1275. Les hydracides, par leur action sur le glycol, donnent chacun naissance à deux produits distincts qui dérivent de cette substance par l'élimination successive de HO^2 et $2HO^2$ et substitution de 1 ou 2 équivalents du radical de l'hydracide. C'est ce qu'expriment les deux équations suivantes :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4 + HR = \left\{\begin{matrix} C^4H^4 \\ H \\ R \end{matrix}\right\} O^2 + 2HO,$$

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4 + 2HR = \left\{\begin{matrix} C^4H^4 \\ R^2 \end{matrix}\right\} + 4HO.$$

GLYCOLS CHLORHYDRIQUES.

§ 1276. Du glycol saturé de gaz chlorhydrique étant introduit dans un tube qu'on scelle à la lampe, on le chauffe au bain-marie pendant vingt-quatre heures. Au bout de ce temps, l'acide ayant disparu, le liquide est saturé de nouveau, puis chauffé. Le même traitement étant répété plusieurs fois, on obtient finalement une liqueur acide.

En soumettant ce produit brut à des distillations fractionnées, on finit par obtenir un liquide qui bout régulièrement à 128 degrés.

Ce liquide est incolore, neutre au goût, et soluble en toutes proportions dans l'eau. Lorsqu'on le chauffe et qu'on approche de sa vapeur un corps en ignition, il brûle avec une flamme bordée de vert.

Sa composition est représentée par la formule

$$C^4H^5ClO^2.$$

Sa formation peut s'expliquer au moyen de l'équation

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4}_{\text{Glycol.}} = \underbrace{\left\{\begin{matrix} C^4H^4 \\ H \\ Cl \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Glycol monochlorhydrique.}} + 2HO.$$

Le perchlorure de phosphore réagit très-énergiquement sur le

glycol ; d'abondantes vapeurs d'acide chlorhydrique se dégagent, et, pour éviter une action trop violente, il est nécessaire d'entourer d'un mélange réfrigérant la cornue qui contient le glycol. A mesure que l'on ajoute le chlorure, le mélange s'épaissit, et vers la fin, loin de refroidir, il est bon de chauffer légèrement. Lorsque la réaction est complète, on soumet à la distillation fractionnée le liquide que renferme le vase distillatoire, en recueillant à part ce qui passe au-dessous de 100 degrés ; les portions qui distillent au-dessus consistent presque exclusivement en chloroxyde de phosphore. Les premières parties sont formées par un mélange de ce chloroxyde avec un produit renfermant du carbone, de l'hydrogène et du chlore, qui bout à 84 degrés, et présente la composition et les propriétés de la liqueur des Hollandais : c'est le glycol dichlorhydrique.

Sa formation peut s'expliquer au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^4H^6O^4}_{\text{Glycol.}} + 2\,PhCl^5 = \underbrace{\left\{\begin{matrix} C^4H^4 \\ Cl^2 \end{matrix}\right\}}_{\text{Glycol dichlorhydrique.}} + 2\,PhCl^3O^2 + 2\,HCl.$$

Les acides bromhydrique et iodhydrique fourniraient, par leur contact avec le glycol, des produits tout semblables.

ACTION DES OXACIDES SUR LE GLYCOL.

§ 1277. Lorsqu'on fait agir un acide monobasique sur le glycol dans des tubes scellés à la lampe à des températures comprises entre 150 et 200 degrés, on peut obtenir deux produits distincts dérivant du glycol par l'élimination de 1 ou 2 équivalents d'hydrogène et substitution de 1 ou 2 équivalents du radical de l'acide ; c'est ce qu'expriment les équations

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4}_{\text{Glycol.}} + \underbrace{\left\{\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Acide.}} = \underbrace{\left\{\begin{matrix} C^4H^4 \\ HR \end{matrix}\right\} O^4}_{\text{Glycol monobasique.}} + 2\,HO,$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4}_{\text{Glycol.}} + 2\underbrace{\left\{\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Acide.}} = \underbrace{\left\{\begin{matrix} C^4H^4 \\ R^2 \end{matrix}\right\} O^4}_{\text{Glycol dibasique}} + 4\,HO.$$

En faisant agir sur le premier de ces dérivés un acide différent de celui qui a servi à le former, on obtient un second composé, véritable éther mixte, renfermant deux radicaux d'acide :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ HR \end{matrix}\right\} O^4}_{\text{Glycol monobasique.}} + \left.\begin{matrix} R' \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = \underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ RR' \end{matrix}\right\} O^4}_{\text{Glycol dibasique.}} + 2HO.$$

GLYCOL MONOACÉTIQUE.

§ 1278. Lorsqu'on fait agir le bromure d'éthylène sur une dissolution alcoolique d'acétate de potasse, il se dépose, suivant M. Atkinson, du bromure de potassium, tandis que l'alcool retient en dissolution de l'acide acétique libre, de l'éther acétique et du glycol monoacétique. On sépare facilement ce dernier des deux autres produits au moyen d'une rectification ménagée.

C'est un liquide incolore, doué d'une odeur aromatique.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^8H^8O^6 = \left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^3O^2,\ H \end{matrix}\right\} O^4.$$

GLYCOL DIACÉTIQUE.

§ 1279. Nous avons décrit la préparation de ce produit en traitant de celle du glycol d'une façon assez détaillée pour n'avoir pas besoin d'y revenir.

Pur, le glycol diacétique est un liquide neutre, incolore, doué d'une légère odeur acétique, qui se manifeste surtout lorsqu'on le chauffe. Sa densité à zéro est de 1,128. Il bout entre 186 et 187 degrés.

L'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions. Il exige sept fois son volume d'eau à 22 degrés pour se dissoudre complétement. Le chlorure de calcium le sépare entièrement de cette dissolution.

Sa composition est représentée par la formule

$$C^{12}H^{10}O^8 = \left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ (C^4H^3O^2)^2 \end{matrix}\right\} O^4.$$

GLYCOL MONOBUTYRIQUE.

§ 1280. Ce composé s'obtient en chauffant à 200 degrés dans un tube scellé à la lampe des quantités équivalentes de glycol et d'acide butyrique pur.

C'est un liquide incolore, huileux, insoluble dans l'eau, qu'il surnage; abandonné au contact de ce liquide, il lui communique bientôt une réaction acide par suite d'une décomposition partielle. A peine soluble dans l'eau, ce composé se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{12}H^{12}O^{8} = \left.\begin{array}{c} C^{4}H^{4} \\ C^{8}H^{7}O^{2} \\ H \end{array}\right\} O^{4}.$$

GLYCOL DIBUTYRIQUE.

§ 1281. Ce composé se prépare par un procédé tout semblable à celui dont on se sert pour obtenir le glycol diacétique; il suffit de remplacer l'acétate par le butyrate d'argent. On épuise le produit de la réaction par l'éther, puis on distille au bain-marie la dissolution éthérée. Le résidu chauffé à feu nu passe pour la majeure partie entre 230 et 240 degrés.

A l'état de pureté, c'est un liquide incolore, doué d'une odeur butyrique prononcée, qu'il communique à la peau d'une manière très-persistante. Sa densité à zéro est de 1,024. Complétement insoluble dans l'eau, ce produit se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Il bout vers 240 degrés et distille sans éprouver d'altération.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{20}H^{18}O^{8} = \left.\begin{array}{c} C^{4}H^{4} \\ (C^{8}H^{7}O^{2})^{2} \end{array}\right\} O^{4}.$$

GLYCOL MONOVALÉRIQUE.

§ 1282. Ce composé se prépare de la même manière que le glycol monobutyrique; il présente les analogies les plus manifestes avec ce dernier. C'est un liquide incolore, huileux, plus

léger que l'eau, dans laquelle il est insoluble. Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Il exhale l'odeur de l'acide valérique d'une manière très-prononcée.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{14}H^{14}O^{6} = \left\{ \begin{matrix} C^{4}\,H^{4} \\ (C^{10}H^{9}O^{2}) \\ H \end{matrix} \right\} O^{4}.$$

GLYCOL DIVALÉRIQUE.

§ 1283. Ce composé, qui se prépare exactement à la façon du glycol diacétique, se présente sous la forme d'un liquide huileux, insoluble dans l'eau, bouillant vers 255 degrés.

L'alcool et l'éther le dissolvent avec facilité.

GLYCOL DISTÉARIQUE.

§ 1284. En remplaçant les sels d'argent précédents par le stéarate, on obtient une combinaison correspondante qui n'en diffère que par la substitution du radical stéaryle à l'acétyle. On retire le produit ainsi formé par des lavages à l'éther et par l'évaporation de la liqueur filtrée. Le glycol distéarique se sépare alors sous la forme de paillettes brillantes, légères, fusibles à 76 degrés, présentant la plus grande ressemblance avec la stéarine.

Sa composition est représentée par la formule

$$C^{76}H^{74}O^{8} = \left\{ \begin{matrix} C^{4}\,H^{4} \\ (C^{36}H^{35}O^{2})^{2} \end{matrix} \right\} O^{4}.$$

GLYCOL DIBENZOÏQUE.

§ 1285. Ce composé se prépare à la manière des précédents en faisant réagir le bromure d'éthylène sur le benzoate d'argent. Le produit de la réaction est épuisé par l'éther, et la liqueur filtrée soumise à l'évaporation spontanée. Les cristaux qui se séparent sont comprimés dans des doubles de papier buvard ; on les redissout de nouveau dans l'éther.

Par l'évaporation spontanée de la dissolution éthérée, le glycol dibenzoïque se sépare sous la forme de prismes rhomboïdaux droits, brillants et incolores. Ces cristaux fondent à 67 degrés en un li-

quide incolore, qui, pour se volatiliser, exige une température supérieure au point d'ébullition du mercure et distille sans altération.

La composition de cette substance est exprimée par la formule

$$C^{32}H^{14}O^{8} = \left\{ \begin{matrix} C^{4}\ H^{4} \\ (C^{14}H^{5}O^{2})^{2} \end{matrix} \right\} O^{4}.$$

L'acide benzoïque se comporte à l'égard du glycol d'une tout autre façon que les acides du groupe acétique. En effet, maintient-on pendant longtemps à 200 degrés un mélange d'acide benzoïque et de glycol, ce dernier étant employé en excès, on n'obtient jamais que le glycol dibenzoïque.

GLYCOL SUCCINIQUE.

§ 1286. L'acide succinique, insoluble dans le glycol froid, s'y dissout complétement vers 150 degrés et donne un liquide huileux fortement acide qui se prend au bout de vingt-quatre heures en une masse de petits cristaux.

Cet acide, soumis à une température voisine de 300 degrés, perd de l'eau laissant un résidu qui cristallise par le refroidissement. Ce produit, qu'on débarrasse de l'acide succinique libre par la fusion dans l'eau bouillante dans lequel il est insoluble, se dissout dans l'éther et l'alcool d'où il se sépare en très-petits cristaux.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{12}H^{8}O^{8} = \left\{ \begin{matrix} C^{4}H^{4} \\ C^{4}H^{4}O^{4} \end{matrix} \right\} O^{4}.$$

L'oxalate d'argent traité par le bromure d'éthylène donne un produit liquide, insoluble dans l'eau, doué d'une saveur sucrée particulière, bouillant à une température élevée, mais se décomposant en partie. L'ammoniaque le décompose instantanément en donnant un abondant précipité d'oxamide.

§ 1287. De même qu'à l'alcool se rattache un produit désigné sous le nom d'éther qui n'en diffère que par les éléments de l'eau, de même on devrait pouvoir faire dériver du glycol deux éthers distincts en raison de sa nature diatomique. Un seul de ces composés a pu jusqu'à présent être isolé, c'est celui qui dérive du glycol par la soustraction de 2 molécules d'hydrogène et 2 molé-

cules d'oxygène à l'état d'eau. M. Wurtz, à qui l'on doit la découverte de tous ces composés, désigne ce produit sous le nom d'oxyde d'éthylène. Je me propose d'entrer dans quelques détails à l'égard de cette intéressante substance, en raison de son importance théorique.

OXYDE D'ÉTHYLÈNE.

§ 1288. Ce composé prend naissance dans l'action réciproque du glycol monochlorhydrique et de la potasse caustique. L'action est instantanée; du chlorure de potassium se sépare, tandis qu'il se dégage une vapeur combustible brûlant à la manière du gaz oléfiant. La formation de ce produit s'explique facilement dans ces circonstances. En effet, on a

$$\underbrace{C^4H^5ClO^2}_{\text{Glycol monochlorhydrique.}} + KO, HO = KCl + 2HO + \underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Oxyde d'éthylène.}},$$

On condense ce produit dans un récipient entouré d'un mélange réfrigérant renfermant quelques fragments de chlorure de calcium anhydre sur lequel on le distille ensuite.

Ce produit, isomère de l'aldéhyde et présentant le même groupement mécanique que cette substance, s'en distingue néanmoins par quelques propriétés bien tranchées. C'est ainsi qu'il bout à 13,5, tandis que l'aldéhyde bout à 21 degrés. Comme elle, il réduit bien l'azotate d'argent, mais mêlé à l'éther ammoniacal il ne donne pas naissance à ces cristaux bien définis qui caractérisent l'aldéhyde. Le perchlorure de phosphore l'attaque violemment en donnant du chloroxyde de phosphore et du chlorure d'éthylène.

En faisant agir l'iodure d'éthyle sur le glycol monosodé et sur le glycol disodé, on obtient deux produits doués d'une odeur éthérée qu'on peut considérer comme des éthers mixtes résultant de l'échange de 1 ou de 2 équivalents d'hydrogène contre un nombre égal d'équivalents d'éthyle. On aurait ainsi

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} H(C^4H^5) \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} O^4}_{\text{Ethylglycol.}},$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} (C^4H^5)^2 \\ C^4H^4 \end{matrix}\right\} O^4}_{\text{Diéthylglycol.}},$$

§ 1289. L'oxyde d'éthylène, isomère de l'aldéhyde, possède les propriétés d'une véritable base; il se combine directement à l'acide chlorhydrique et le neutralise. Le produit qui prend naissance dans cette circonstance est le glycol monochlorhydrique; il se forme par une simple addition des deux corps mis en présence,

$$HCl + \underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Oxyde d'éthylène}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ H \end{matrix}\right\} O^2. \\ Cl}_{\text{Glycol monochlorhydriq.}}$$

L'acide acétique se combine aussi directement avec l'oxyde d'éthylène. On obtient ainsi du glycol acétique bouillant vers 185 degrés. Il distille à une température beaucoup plus élevée un produit que M. Wurtz considère comme un acétate basique d'oxyde d'éthylène.

L'oxyde d'éthylène se combine directement à l'eau pour régénérer le glycol. Cette synthèse peut s'opérer facilement en chauffant pendant quelques jours un mélange d'oxyde d'éthylène et d'eau dans un matras très-fort scellé à la lampe. Le produit de la réaction possède une saveur sucrée. Soumis à une distillation fractionnée, il fournit d'abord du glycol pur, puis le point d'ébullition monte rapidement jusqu'à 260 degrés. Ce qui distille alors est un composé découvert par M. Lourenço et dont la composition, exprimée par la formule

$$C^8H^{10}O^6,$$

peut être envisagée comme constituée de la manière suivante :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^6.$$

Ce composé s'obtient très-facilement et en abondance lorsqu'on chauffe pendant plusieurs jours au bain-marie un mélange d'oxyde d'éthylène et de glycol.

M. Wurtz pense que l'acétate basique mentionné plus haut doit être représenté par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \\ (C^4H^3O^2)^2 \end{matrix}\right\} O^6 = 2C^4H^6O^3,\ 2C^4H^4O^2.$$

Si lorsqu'il ne passe plus de liquide à 260 degrés, on change de récipient en continuant toujours à chauffer, on recueille à 290 degrés une proportion très-notable d'un produit excessivement visqueux, parfaitement incolore, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, mais entièrement dépourvu de saveur sucrée. Ce nouveau composé paraît résulter de la combinaison de 2 atomes d'oxyde d'éthylène avec 1 atome de glycol.

Sa composition peut en effet s'exprimer par la formule

$$C^{12}H^{14}O^{8} = \left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \\ C^4H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^{8}.$$

Enfin il distille au-dessus de 300 degrés un liquide incolore et épais qui n'est autre qu'un acétate particulièr,

$$C^{20}H^{22}O^{10} = \left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \\ C^4H^4 \\ C^4H^4 \\ (C^4H^3O^2)^2 \end{matrix}\right\} O^{10}.$$

D'où l'on peut extraire au moyen de la baryte caustique un composé de la forme

$$\left.\begin{matrix} (C^4H^5)^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^{10}.$$

On voit donc que 1, 2, 3 ou 4 atomes d'oxyde d'éthylène fixant 1 équivalent d'eau peuvent engendrer une série de composés de plus en plus compliqués, quoique présentant une très-grande simplicité dans leur constitution ainsi que dans leur mode de formation.

On obtient ainsi

$$\underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Oxyde d'éthylène.}} + 2HO = \underbrace{C^4H^6O^4}_{\text{Glycol.}},$$

$$2(\underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Oxyde d'éthylène.}}) + 2HO = \underbrace{C^8H^{10}O^6}_{\text{Alcool diéthylénique.}},$$

$$3(\underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Oxyde d'éthylène.}}) + 2HO = \underbrace{C^{12}H^{14}O^8}_{\text{Alcool triéthylénique.}},$$

$$4(\underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Oxyde d'éthylène.}}) + 2HO = \underbrace{C^{16}H^{18}O^{10}}_{\text{Alcool tétréthylénique.}}.$$

Ces différents produits peuvent être considérés comme des alcools polyatomiques résultant des condensations successives que subit la molécule d'oxyde d'éthylène au moment de sa combinaison avec l'eau.

Lorsqu'on fait agir l'acide acétique en excès sur le glycol et qu'on opère sur des quantités de matière un peu considérables, on obtient des acétates de ces divers alcools, d'où l'on peut, au moyen de la saponification, les retirer dans un grand état de pureté.

L'oxyde d'éthylène s'unit directement à l'ammoniaque ainsi qu'il le fait avec l'eau; la combinaison s'effectue directement avec dégagement de chaleur. On obtient ainsi, par simple accouplement des deux produits mis en présence sans élimination d'aucune substance, des bases très-énergiques, sur lesquelles je reviendrai dans le chapitre où je traiterai de l'histoire des alcaloïdes.

§ 1290. Lorsqu'on fait agir l'acide azotique sur l'alcool à la température ordinaire, il se forme, indépendamment des diverses substances que nous avons signalées § 1127 et 1128, deux nouveaux produits dont on doit la découverte à M. Debus et qui se rattachent au glycol. Il les désigne sous les noms de *glyoxal* et d'*acide glyoxylique*. Il existerait, suivant ce chimiste, entre le glyoxal, l'acide oxalique et le glycol, des relations analogues à celles qu'on observe entre l'aldéhyde, l'acide acétique et l'alcool. En effet, on a

$C^4H^6O^2$,	$C^4H^4O^2$,	$C^4H^4O^4$,
Alcool.	Aldéhyde.	Acide acétique.
$C^4H^6O^4$,	$C^4H^2O^4$,	$C^4H^2O^8$.
Glycol.	Glyoxal.	Acide oxalique.

Le glycol et le glyoxal se transforment en outre tous deux en acide glycollique, le premier par oxydation, le second par fixation d'eau.

L'acide glyoxylique, produit intermédiaire entre le glyoxal et l'acide oxalique, aurait une composition représentée par la formule

$$C^4H^2O^6.$$

On peut lui donner naissance en traitant le glyoxal par de l'acide

azotique très-étendu. On a

$C^4H^2O^4$, Glyoxal.
$C^4H^2O^6$, Acide glyoxylique.
$C^4H^2O^8$, Acide oxalique.

Le *glyoxal* est une substance solide amorphe, transparente, de couleur jaunâtre, qui se dissout avec la plus grande facilité dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Les alcalis caustiques transforment immédiatement le glyoxal en glycolate. Il forme un miroir métallique avec l'azotate d'argent ammoniacal.

L'ammoniaque exerce sur le glyoxal une action fort remarquable. Mélange-t-on une dissolution sirupeuse de ce corps avec trois fois son volume d'une dissolution concentrée et chaude d'ammoniaque, la liqueur se colore en brun en même temps qu'une légère effervescence se manifeste, et bientôt il se sépare de petites aiguilles dont la proportion augmente en abandonnant pendant quelque temps ce mélange à une température de 60 à 70 degrés.

M. Debus donne à cette substance, qui possède des propriétés basiques, le nom de *glycosine*. La formation de ce produit, dont la composition est représentée par la formule

$$C^{12}H^6Az^4,$$

peut s'exprimer au moyen de l'équation

$$\underbrace{3(C^4H^2O^4)}_{\text{Glyoxal.}} + 4\,AzH^3 = 12\,HO + \underbrace{C^{12}H^6Az^4}_{\text{Glycosine.}}.$$

Cette transformation est analogue à celle de l'essence d'amandes amères en amarine et du furfurol en furfurine.

L'eau mère, d'où cette base s'est déposée, étant évaporée à siccité, laisse un résidu brun. En le traitant par une dissolution saturée d'acide oxalique en excès, on obtient un sel qui, purifié par le charbon animal et par plusieurs cristallisations, forme des prismes incolores plus solubles dans l'eau chaude que dans l'eau froide.

En décomposant cette dissolution par la craie, de l'oxalate de chaux se dépose, et la liqueur filtrée fournit, par l'évaporation, des

cristaux disposés en faisceaux. C'est la base libre que M. Debus désigne sous le nom de *glyoxaline*.

Sa formation est exprimée par la formule

$$\underbrace{2(C^4H^2O^4)}_{\text{Glyoxal.}} + 2AzH^3 = \underbrace{C^8H^4Az^2}_{\text{Glyoxaline.}} + \underbrace{C^2H^2O^4}_{\text{Ac formique.}} + 2HO.$$

PROPYLGLYCOL. Éq. = 950 ou 76.

§ **1291**. Ce composé se prépare en faisant réagir le bromure de propylène sur l'acétate d'argent et décomposant ensuite par un alcali le propylglycol acétique formé dans la réaction.

A l'état de pureté, le propylglycol est un liquide incolore, inodore, visqueux, doué d'une saveur sucrée. Sa densité est de 1,051 à zéro et de 1,038 à 23 degrés.

Il bout entre 188 et 189 degrés et distille sans altération jusqu'à la dernière goutte. Sa densité de vapeur a été trouvée par expérience égale à 2,596.

Soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'eau, le propylglycol exige environ treize fois son volume d'éther pour se dissoudre.

Dans son conctact avec le propylglycol, le sodium fournit des résultats analogues à ceux qu'il donne avec le glycol.

Lorsqu'on chauffe du propylglycol avec de l'acide azotique de concentration moyenne, une action très-vive se manifeste; il se dégage des torrents de gaz formés de vapeurs nitreuses de bioxyde d'azote, d'azote libre et d'acide carbonique. La liqueur soumise à l'évaporation fournit une abondante cristallisation d'acide oxalique; les eaux mères renferment de l'acide glycollique.

Remplace-t-on l'acide précédent par un acide plus étendu, l'acide oxalique apparaît encore, mais cette fois en petites proportions, tandis qu'il se forme une quantité notable d'acide glycollique. Détermine-t-on au contraire l'oxydation du propylglycol avec beaucoup de lenteur, en humectant par exemple du noir de platine avec du propylglycol dissous dans cinq à six fois son volume d'eau, les matières étant introduites dans un matras préalablement rempli d'acide carbonique et dans lequel on ne fait arriver l'air que par diffusion, on observe dans ces cas des résultats d'une grande netteté. Les progrès de l'oxydation se reconnaissent à

l'acidité de plus en plus prononcée que présente le liquide qui mouille le platine. Dès qu'on la juge terminée, on traite par l'eau chaude la substance contenue dans le matras, on jette sur un filtre, puis on neutralise par la chaux la liqueur acide qui s'en écoule. Le liquide évaporé jusqu'à siccité fournit un résidu qu'on traite par l'alcool absolu. Une petite quantité de glycollate de chaux reste indissoute, tandis que la liqueur alcoolique renferme un sel calcaire dont on peut retirer l'acide à l'aide de l'acide oxalique.

Neutralisé par du carbonate de zinc, ce produit donne par une concentration ménagée des cristaux qui présentent les propriétés et la composition de lactate de zinc.

La formation de l'acide lactique à l'aide du propylglycol, analogue à celle de l'acide glycollique par l'oxydation du glycol normal, s'explique facilement au moyen de l'équation

$$C^6H^8O^4 + O^4 = 2HO + C^6H^6O^6.$$

Lorsque dans cette oxydation lente du propylglycol, l'opération marche un peu trop énergiquement, le produit principal de la réaction est de l'acide glycollique, qu'on peut facilement séparer de l'acide lactique en saturant ces acides par la chaux et reprenant par de l'alcool anhydre qui dissout le dernier sel seulement.

Lorsqu'on emploie le permanganate de potasse pour oxyder le propylglycol, encore bien qu'on fasse usage de liqueurs étendues et qu'on refroidisse le mélange, le produit consiste presque exclusivement en acétate de chaux. Dans toutes ces oxydations, il est curieux de voir avec quelle facilité 2 équivalents de carbone se séparent de la molécule du propylglycol, le résidu présentant une grande tendance à former des acides qui ne renferment que 4 équivalents de carbone, tels que les acides oxalique, glycollique, acétique.

L'hydrate de potasse agit énergiquement sur le propylglycol à la température de 250 degrés; de l'hydrogène se dégage en abondance, et l'on obtient une grande quantité d'oxalate de potasse; il se forme en outre une petite quantité d'une matière résineuse.

Le perchlorure de phosphore se comporte avec le propylglycol de la même manière qu'avec le glycol ordinaire; on obtient, outre le chloroxyde de phosphore, un produit neutre bouillant vers 100 degrés qui n'est autre que du chlorure de propylène. La for-

mation de ces produits s'explique facilement au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^6H^8O^4}_{\text{Propylglycol.}} + 2PhCl^5 = 2PhCl^3O^2 + \underbrace{C^6H^6Cl^2}_{\text{Chlorure de propylène.}} + 2HCl.$$

Dans son contact avec les acides, le propylglycol engendre une série de produits entièrement comparables à ceux que fournit le glycol et dont la composition sera entièrement sans profit.

La composition du propylglycol est représentée par la formule

$$C^6H^8O^4 = \left.\begin{matrix} C^6H^6 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4 = 4 \text{ vol. vap.}$$

BUTYLGLYCOL. Éq. = 1125 ou 90.

§ 1292. La préparation du butylglycol étant entièrement calquée sur celle de ses homologues, je ne crois pas devoir y revenir, car je n'aurais qu'à répéter sans aucun profit tout ce que j'ai dit précédemment.

A l'état de pureté, c'est un liquide incolore, inodore, sirupeux et possédant une saveur à la fois douce et aromatique. Sa densité à zéro est de 1,048. Il bout de 183 à 184 degrés. La densité de sa vapeur a été trouvée par expérience égale à 3,188.

Le butylglycol se dissout en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa solubilité dans l'éther le distingue nettement de ses deux homologues inférieurs qui s'y dissolvent à peine.

L'acide azotique, même très-dilué, décompose le butylglycol avec une grande énergie, des vapeurs nitreuses se dégagent en abondance et la liqueur évaporée renferme de l'acide oxalique. Si l'on opère à froid avec de très-grandes précautions, on obtient un homologue de l'acide lactique que M. Wurtz désigne sous le nom d'acide *butyl-lactique* et dont la composition est exprimée par la formule

$$C^8H^8O^6.$$

Sa formation peut se représenter facilement au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^8H^{10}O^4}_{\text{Butylglycol.}} + O^4 = 2HO + \underbrace{C^8H^8O^6}_{\text{Acide butyl-lactique.}}.$$

Les hydrates de potasse et de soude attaquent vivement le butylglycol à 250 degrés; de l'hydrogène se dégage en abondance, le résidu renferme de l'acide oxalique, et non de l'acide succinique comme on aurait pu s'y attendre.

La composition de butylglycol est représentée par la formule

$$C^8H^{10}O^4 + \left\{ \begin{matrix} C^8H^8 \\ H^2 \end{matrix} \right\} O^4 = 4 \text{ vol. vap.}$$

Les acides dans leur contact avec cette substance donnent naissance à des composés éthérés analogues à ceux que fournit le glycol.

AMYLGLYCOL. Éq. = 1300 ou 104.

§ 1293. Ce produit, qu'on obtient par le même procédé que les précédents, se présente sous la forme d'un liquide incolore, inodore et très-visqueux; sa saveur, d'abord amère, présente un arrière-goût aromatique. Lorsqu'on le place dans le bain d'acide carbonique solide et d'éther, il se prend en une masse solide, dure et transparente. Sa densité à zéro est de 0,987. Il bout à 177 degrés et distille sans altération. L'eau, l'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions.

L'amylglycol étendu d'eau s'acidifie à l'air en présence du noir de platine. Quelque précaution qu'on prenne, avec quelque lenteur qu'on conduise l'opération, l'oxydation va toujours très-bien : non-seulement on n'obtient pas d'acide correspondant à l'amylglycol, mais on n'obtient qu'une très-petite quantité d'un acide fixe, qui paraît être l'acide butyl-lactique. Le produit dominant de cette oxydation est l'acide carbonique. On voit qu'à mesure que le poids de l'équivalent du glycol que l'on considère s'élève, le phénomène présente de moins en moins de régularité; c'est ainsi que, tandis que la conversion du glycol en acide glycollique s'effectue nettement, celle du propylglycol en acide lactique ne s'accomplit que dans des conditions toutes spéciales et que l'oxydation de l'amylglycol ne donne que des quantités insignifiantes d'un acide fixe de la série lactique.

L'acide azotique même dilué réagit vivement sur l'amylglycol et donne une certaine quantité d'acide butyl-lactique.

Les acides engendrent, par leur contact avec l'amylglycol, des composés analogues à ceux que fournit le glycol.

La composition de l'amylglycol est représentée par la formule

$$C^{10}H^{12}O^4 = \left. \begin{matrix} C^{10}H^{10} \\ H^2 \end{matrix} \right\} O^4 = 4 \text{ vol. vap.}$$

On voit qu'à chaque alcool monoatomique correspond un glycol diatomique, qui n'en diffère que par 2 équivalents d'oxygène en plus : c'est ce qui ressort de la comparaison des formules suivantes :

$C^4H^6O^2$, Alcool.	$C^4H^6O^4$, Glycol.
$C^6H^8O^2$, Propylalcool.	$C^6H^8O^4$, Propylglycol.
$C^8H^{10}O^2$, Butylalcool.	$C^8H^{10}O^4$, Butylglycol.
$C^{10}H^{12}O^2$, Amylalcool.	$C^{10}H^{12}O^4$. Amylglycol

Je vous ai fait remarquer, en terminant l'histoire des alcools, la régularité qu'on observe entre les points d'ébullition de ces différents produits et de leurs éthers. Nous avons vu qu'en passant d'un terme au suivant, le point d'ébullition s'élève d'environ 18 degrés. Les différents acides composant une série homologue, tels que ceux de la série formique, nous offrent des résultats tout semblables, et il en est de même, comme nous aurons l'occasion de le constater plus d'une fois, de la plupart des séries homologues. Les glycols nous présentent précisément l'inverse, les points d'ébullition s'abaissant, au contraire, à mesure que le poids de l'équivalent s'élève. C'est ce dont on peut facilement se convaincre à l'inspection du tableau suivant :

	Points d'ébullition.
Glycol...........	197°,
Propylglycol.....	de 188 à 189°,
Butylglycol......	de 183 à 184°,
Amylglycol......	177°.

En dehors de ce caractère particulier, les glycols vont nous présenter des propriétés entièrement comparables à celles que nous ont offertes les alcools monoatomiques.

C'est ainsi que, sous l'influence du noir de platine, les glycols absorbent directement l'oxygène en se transformant en acides qui présentent à leur égard les mêmes relations que les acides du groupe formique à l'égard des alcools qui leur correspondent.

L'hydrate de potasse, en agissant sur les glycols, donne naissance à de l'acide oxalique en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène, réaction entièrement comparable à celle que fournissent les alcools dans les mêmes circonstances.

Dans leur contact avec les acides, les glycols engendrent en outre des composés qui présentent les analogies les plus manifestes avec les éthers composés. Comme dans la formation de ces derniers on observe une élimination d'eau; de même qu'avec eux, en fixant sur la combinaison produite les éléments de la vapeur aqueuse, on régénère l'acide et le glycol.

Si les hydracides, en réagissant sur les glycols, donnent des produits éthérés qui présentent une physionomie différente de ceux qui se forment avec les alcools ordinaires, cela tient évidemment à la nature diatomique du glycol qui, en perdant d'abord HO^2, donne un produit qui renferme encore de l'oxygène, lequel ne se sépare entièrement que par une seconde substitution. En un mot, tandis qu'un alcool monoatomique ne forme qu'une seule classe d'éthers composés par son contact avec un acide monobasique, les glycols sont susceptibles d'en engendrer deux.

En perdant 2 molécules d'eau sous l'influence du chlorure de zinc, les glycols donnent entre autres produits des aldéhydes. On ne saurait néanmoins considérer les aldéhydes proprement dites comme les anhydrides des glycols; elles ne régénèrent pas en effet ces produits ou leurs combinaisons comme les acides anhydres reproduisent les acides hydratés. Les vrais anhydrides des glycols sont l'oxyde d'éthylène et ses homologues. Ces composés sont en effet aux glycols ce que l'éther est à l'alcool.

GLYCOL BENZOÏQUE (BENZOGLYCOL). Éq. = 1550 ou 124.

§ 1294. Le chlorobenzol réagit sur l'acétate d'argent à l'aide d'une douce chaleur, d'après les recherches de MM. Limpricht et Wicke. Introduit-on un mélange de ces corps avec de l'acide acétique cristallisable dans des tubes scellés à la lampe qu'on chauffe au bain d'huile pendant quelques heures, il se forme, par double décomposition, du chlorure d'argent et du benzoglycol diacétique

$$\left.\begin{matrix} C^{14}H^{6} \\ (C^{4}H^{3}O^{2})^{2} \end{matrix}\right\} O^{4}.$$

Pour obtenir ce dernier produit, on brise les tubes après refroidissement, puis on épuise le contenu par l'éther. La liqueur filtrée soumise à la distillation laisse un résidu de consistance huileuse qu'on agite avec une solution de soude et qu'on reprend une seconde fois par l'éther.

La solution éthérée, abandonnée à l'évaporation spontanée, laisse déposer une masse cristalline qui constitue le benzoglycol diacétique à l'état de pureté.

On obtient par un procédé semblable le benzoglycol divalérique et le benzoglycol benzoïque.

On n'a pu jusqu'à présent se procurer le benzoglycol par les procédés qui servent à isoler le glycol; il se décompose en effet dans ces circonstances avec la plus grande facilité, se dédoublant en essence d'amandes amères et eau. C'est ce qu'exprime l'équation suivante :

$$C^{14}H^{8}O^{4} = C^{14}H^{6}O^{2} + 2HO.$$

La composition du benzoglycol, entièrement semblable à celle du glycol, est exprimée par la formule

$$C^{14}H^{8}O^{4} = \left\{\begin{matrix} C^{14}H^{6} \\ H^{2} \end{matrix}\right\} O^{4}.$$

CHAPITRE CINQUANTE-NEUVIÈME.

ACIDES SE RATTACHANT AUX GLYCOLS.

Acide lactique; préparation, propriétés. — Acides glycollique et homolactique. — Acide butyl-lactique. = Acide salicylique. — Acide phlorétique. — Acide oxalique. — Acide succinique. — Acide adipique. — Acide pimélique. — Acide subérique. — Acide sébacique. = Acides se rattachant aux acides aromatiques. — Acides phtalique et insolinique.

---

§ **1295.** Aux acides du groupe formique viennent s'en rattacher quelques autres qui n'en diffèrent que par 2 molécules d'oxygène en plus; un seul de ces produits a, jusqu'à présent, été l'objet de recherches considérables : c'est l'*acide lactique*. Nous étudierons en conséquence d'une manière toute spéciale ce composé, qui jouit d'une importance réelle, tant au point de vue de ses réactions intéressantes, qu'à celui de sa facile production par la métamorphose des matières sucrées. On connaît déjà plusieurs produits analogues qui se relient aux différentes aldéhydes homologues de l'aldéhyde vinique, de la même manière que l'acide lactique se rattache à cette dernière, ainsi que l'a prouvé récemment M. Strecker dans un travail fort remarquable. Ce chimiste a fait voir, en effet, que dans l'action réciproque de l'acide nitreux et de l'*alanine,* cette substance se convertissait entièrement en acide lactique. En faisant agir l'acide nitreux sur la leucine, j'ai moi-même observé la production d'un acide liquide qui présente des liens étroits avec l'aldéhyde valérique.

Ces produits importants peuvent également dériver des glycols, à l'aide de phénomènes d'oxydation exactement semblables à ceux qui servent à transformer l'alcool en acide acétique, et ses divers homologues en composés correspondants.

Enfin, lorsqu'on fait agir la potasse ou l'oxyde d'argent avec le concours de l'eau sur l'acide monochloracétique et ses divers homologues, la molécule de chlore est éliminée sous la forme de

chlorure métallique, tandis que le résidu HO^2 prend sa place pour engendrer la série des acides que nous allons examiner. C'est ce qu'expriment les équations

$$\underbrace{C^4H^3ClO^4}_{\text{Acide monochloracétique.}} + KHO^2 = KCl + \underbrace{C^4H^4O^6}_{\text{Acide glycollique.}},$$

$$\underbrace{C^6H^5ClO^6}_{\text{Ac. monochloropropionique.}} + KHO^2 = KCl + \underbrace{C^6H^6O^6}_{\text{Acide lactique.}},$$

....

Ces acides paraissent jouir de la propriété curieuse de se transformer, sous l'influence de la chaleur, en une substance neutre en perdant 2 équivalents d'eau. Cette dernière, en fixant de nouveau ces 2 équivalents d'eau, régénère à son tour l'acide primitif.

Il existe donc entre ces corps neutres et l'acide d'où ils dérivent les mêmes relations que celles qu'on observe entre l'oxyde de carbone et l'acide formique. Ainsi, de même que

$$C^2O^2 \text{ en fixant } 2HO \text{ donne } C^2H^2O^4,$$

de même

$$C^6H^4O^4 \text{ en fixant } 2HO \text{ donne } C^6H^6O^6.$$

Tout porte à croire qu'une étude comparée de ces deux groupes doit conduire à des résultats intéressants; quoi qu'il en soit, je n'insisterai pas davantage sur ces rapprochements purement spéculatifs, et je me bornerai simplement à vous décrire les propriétés de ces différentes substances.

PREMIER GROUPE.

Acides de la forme.............. $C^{2m}H^{2m}O^6$,
Dérivés des glycols de la forme... $C^{2m}H^{2m+2}O^4$.

ACIDE LACTIQUE. Éq. = 1125 ou 90.

§ 1296. Ce composé, découvert par Scheele dans le lait aigri, fut retrouvé plus tard par Berzelius dans la chair des animaux récemment tués. Braconnot l'a rencontré dans l'eau sûre des amidonniers, dans le jus de betterave fermenté, dans les pois et les haricots cuits. M. Liebig en a constaté l'existence dans la chou-

croûte, qui le renferme en assez grande abondance. Plus récemment, M. Strecker a fait voir dans d'intéressantes recherches que l'acide lactique se rattache à l'aldéhyde, d'où on peut le faire dériver à l'aide de réactions fort ingénieuses. Il résulte des travaux récents de M. Wurtz sur les glycols que ce produit prend encore naissance dans l'oxydation lente du propylglycol. Enfin, toutes les fois que du sucre ou des matières amylacées se trouvent en présence de certains ferments, ces substances se transforment en acide lactique.

Si l'on introduit, par exemple, dans un vase, de l'orge germée fortement humectée d'eau, l'amidon contenu dans le grain se change d'abord en sucre sous l'influence de la diastase qui y est contenue, puis cette dernière, se modifiant graduellement par son exposition à l'air, se convertit finalement en un ferment capable de changer à son tour le sucre en acide lactique.

Les membranes animales, convenablement modifiées par leur exposition à l'air, peuvent également, d'après les observations de M. Fremy, transformer, d'une manière complète, une dissolution de sucre en acide lactique.

Enfin la méthode suivante, due à MM. Boutron et Fremy, permet d'obtenir cet acide en quantité considérable. Elle est fondée sur l'action exercée par la caséine soit sur le lactose contenu dans le lait, soit sur le glucose ou le sucre cristallisable. A cet effet, on introduit dans un flacon de 6 à 7 litres de capacité 3 à 4 litres de lait auxquels on ajoute 200 à 300 grammes de lactose ou de glucose, et l'on abandonne les matières à l'air à la température d'environ 20 degrés. Au bout de quelques jours, la liqueur ayant acquis une réaction fortement acide, on la sature par du bicarbonate de soude, de manière à la neutraliser complétement. Cette précaution est importante, car, sans cela, la caséine se coagulant sous l'influence de l'acide lactique formé, deviendrait inactive. Au bout d'un certain temps, la liqueur manifestant une réaction acide, on la sature comme précédemment, et l'on répète ces traitements jusqu'à la conversion complète du sucre en acide lactique. Une fois que la transformation est entièrement opérée, on fait bouillir le lait afin de coaguler la caséine, on filtre et l'on évapore avec précaution; on obtient de la sorte une matière sirupeuse fortement acide qu'on reprend par de l'alcool bouillant qui ne dissout que

le lactate de soude. On verse alors dans cette liqueur une quantité convenable d'acide sulfurique, qui forme avec la soude un précipité, tandis que l'acide lactique demeure en dissolution. Afin de l'obtenir plus pur, on le sature par de la craie, on fait cristalliser le lactate de chaux, on le dissout dans l'eau, puis on décompose la dissolution par une quantité calculée d'acide oxalique.

Il est important, dans la préparation de l'acide lactique au moyen de la fermentation du sucre, de ne pas abandonner le mélange à l'air pendant un temps trop considérable, sans quoi l'acide lactique se décomposerait à son tour pour donner naissance à de l'acide butyrique.

§ 1297. L'acide lactique bien pur est incolore et dépourvu d'odeur; sa saveur est fortement acide. Il se dissout en toutes proportions dans l'eau et l'alcool, il est peu soluble dans l'éther.

Dans son plus grand état de concentration il est sirupeux; sa densité est égale à 1,215.

L'acide azotique concentré le transforme en acide oxalique. Il coagule sur-le-champ le lait bouillant. Il dissout avec une extrême facilité le phosphate de chaux des os. Peut-être faut-il rapporter à sa production anormale dans l'économie les causes du rachitisme.

Quand on le fait bouillir avec de l'acétate de potasse, il en dégage de l'acide acétique. Il ne forme aucun trouble dans les eaux de chaux, de baryte et de strontiane. Lorsqu'on chauffe l'acide lactique avec de l'acide sulfurique concentré, de l'oxyde de carbone pur se dégage sans trace d'acide carbonique. Verse-t-on de l'eau dans la dissolution qui est fortement colorée en brun, alors que le gaz a cessé de se dégager, il se sépare une matière noire.

Lorsqu'on soumet à la distillation l'acide lactique sirupeux, il perd vers 150 degrés son équivalent d'eau de constitution et se transforme en acide lactique anhydre

$$C^6H^5O^5.$$

Vers 200 degrés, un nouvel équivalent d'eau se sépare encore, et l'on voit se condenser, sur les parois froides de la cornue et du récipient qui y est adapté, un corps cristallisé, qu'on purifie en le comprimant entre des doubles de papier buvard et le dissolvant dans l'alcool. Cette substance, dont la composition est exprimée

par la formule

$$C^6H^4O^4,$$

cristallise par le refroidissement de la dissolution alcoolique en larges tables rhomboïdales, incolores et transparentes.

Ce produit, qu'on désigne sous le nom de *lactide*, est insoluble dans l'eau. Mis en présence de ce liquide, il l'absorbe graduellement et se change d'abord en acide lactique anhydre, puis en acide lactique hydraté. Cette transformation se produit plus rapidement à la température de l'ébullition; elle est plus prompte encore lorsqu'on fait intervenir une base. C'est le premier exemple qui ait été signalé d'un corps neutre se changeant par un simple phénomène d'hydratation en un acide énergique; il est entièrement comparable à celui de la conversion de l'oxyde de carbone en acide formique.

Dans la distillation de l'acide lactique il se forme, outre le lactide et l'acide lactique anhydre, une substance liquide, d'une odeur forte et pénétrante, qui présente à l'égard de l'acide lactique une relation analogue à celle qu'on observe entre l'acétone et l'acide acétique. Ce produit, qu'on désigne pour cette raison sous le nom de *lactone*, possède une composition représentée par la formule

$$C^{10}H^8O^4.$$

Il se produit également une certaine quantité d'aldéhyde.

Le lactide absorbe le gaz ammoniac sec et forme un produit cristallisable, qui n'est autre chose que la *lactamide;* ce même produit prend encore naissance dans l'action réciproque du gaz ammoniac sec et de l'acide lactique anhydre; dans ce cas, il y a élimination d'eau. La lactamide, en fixant 2 équivalents d'eau, régénère du lactate d'ammoniaque.

§ 1298. Le perchlorure de phosphore agit très-vivement sur l'acide lactique, et mieux sur le lactate de chaux desséché. A peine le mélange est-il chauffé, qu'il se dégage d'abondantes vapeurs qui se condensent en un liquide incolore consistant en un mélange de *chlorure de lactyle* et de chloroxyde de phosphore. La plus grande volatilité de ce dernier produit permet de le séparer au moyen de rectifications ménagées.

Le chlorure de lactyle, liquide parfaitement incolore au mo-

ment de sa préparation, noircit bientôt en dégageant de l'acide chlorhydrique. Il bout un peu au-dessus de 140 degrés et se décompose partiellement. Ce corps est plus pesant que l'eau, dans laquelle il finit par se dissoudre, en formant de l'acide chlorhydrique et de l'acide chloropropionique, ainsi que l'exprime l'équation

$$\underbrace{C^6H^4Cl^2O^2}_{\text{Chlorure de lactyle.}} + 2HO = HCl + \underbrace{C^6H^5ClO^4}_{\text{Acide chloropropionique.}}.$$

Lorsqu'on sature la liqueur acide avec précaution par de l'oxyde d'argent, en ajoutant celui-ci par petites portions et chauffant doucement jusqu'à ce qu'une nouvelle dose ajoutée ne se transforme plus en chlorure, la liqueur renferme du lactate d'argent régénéré. Ce résultat est facile à comprendre, lorsqu'on songe que l'acide monochloropropionique se change, soit au contact de l'oxyde d'argent, soit au contact de la potasse, en chlorure et lactate. En effet, on a

$$\underbrace{C^6H^5ClO^4}_{\text{Acide chloropropionique.}} + AgO, HO = AgCl + \underbrace{C^6H^6O^6}_{\text{Acide lactique.}}.$$

Il existe entre l'acide lactique et l'acide propionique une relation des plus étroites, et les expériences récentes de M. Lautemann prouvent qu'on peut changer, avec la plus grande facilité. l'acide lactique en acide propionique par l'action de l'acide iodhydrique en vases clos à la température de 130 à 140 degrés. Il se sépare une grande quantité d'iode. La réaction, extrêmement simple, peut s'exprimer au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^6H^6O^6}_{\text{Ac. lactique.}} + 2IH = \underbrace{C^6H^6O^4}_{\text{Ac. propionique.}} + 2I + 2HO.$$

Celle-ci, du reste, n'est pas particulière à l'acide lactique, et, de même que les acides du groupe acétique, peuvent, en fixant 2 équivalents d'oxygène, se transformer en des produits qui appartiennent à la série lactique, de même aussi les acides du groupe lactique peuvent, au moyen d'une réduction partielle opérée sous l'influence de l'acide iodhydrique, repasser dans le groupe acétique.

§ 1299. Lorsqu'on maintient un mélange d'acide benzoïque et d'acide lactique à 200 degrés, jusqu'à ce qu'il cesse de dégager

des vapeurs aqueuses, on obtient un résidu qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline. Cette masse est formée par un mélange d'acide benzoïque et d'un nouvel acide désigné sous le nom d'*acide benzolactique*. En traitant ce mélange par une quantité de carbonate de soude insuffisante pour produire la saturation, on dissout l'acide benzolactique seul. La formation de ce produit s'explique au moyen de l'équation

$$2C^{14}H^{6}O^{4}+C^{12}H^{12}O^{12}=C^{40}H^{20}O^{16}+4HO.$$

Celui-ci se présente sous la forme de cristaux incolores, tantôt aplatis, tantôt allongés, présentant une analogie manifeste avec ceux de l'acide benzoïque.

Les homologues de l'acide benzoïque engendreraient sans nul doute des composés semblables.

La composition de l'acide lactique est exprimée par la formule

$$C^{6}H^{6}O^{6}.$$

ACIDE GLYCOLLIQUE. Éq. = 950 ou 76.

§ 1300. Ce composé, qu'on peut considérer comme un homologue de l'acide lactique, s'obtient en faisant passer de l'acide nitreux dans une dissolution aqueuse de glycocolle; il se dégage de l'azote, et si l'on traite la liqueur par l'éther, celui-ci se charge de l'acide glycollique qu'il abandonne par l'évaporation sous la forme d'un sirop.

La formation de ce produit s'explique au moyen de l'équation

$$C^{4}H^{5}AzO^{4}+AzO^{3}=C^{4}H^{4}O^{6}+HO+2Az.$$

L'acide glycollique, ainsi préparé, présente à son maximum de concentration l'aspect d'un sirop épais qui ressemble beaucoup à l'acide lactique. Il se dissout en toute proportion dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa saveur est fort acide, il ne précipite pas les sels métalliques, il donne naissance à des sels cristallisables, mais qui forment difficilement des cristaux parfaitement nets.

La composition de l'acide glycollique est exprimée par la formule

$$C^{4}H^{4}O^{6}.$$

§ 1301. L'acide glycollique s'obtient très-facilement au moyen

de l'oxydation lente du glycol. Cette transformation, entièrement comparable à celle de l'alcool en acide acétique, peut s'exprimer au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^4H^6O^4}_{\text{Glycol.}} + 4O = 2HO + \underbrace{C^4H^4O^6}_{\text{Ac. glycollique.}}.$$

Enfin, suivant MM. Hofmann et Kékulé, l'acide glycollique prend naissance soit lorsqu'on chauffe une dissolution de monochloracétate de potasse, soit lorsqu'on fait bouillir une solution d'acide monochloracétique avec de l'oxyde d'argent. La réaction s'explique au moyen des équations

$$\underbrace{C^4H^2KClO^4}_{\text{Monochloracétate de potasse.}} + 2HO = KCl + \underbrace{C^4H^3KO^6}_{\text{Glycollate de potasse.}},$$

$$\underbrace{C^4H^3ClO^4}_{\text{Acide monochloracétique}} + AgO, HO = AgCl + \underbrace{C^4H^4O^6}_{\text{Acide glycollique.}}.$$

§ 1302. M. Cloëz a signalé dans les eaux mères de la fabrication du fulminate de mercure, l'existence d'un acide auquel il donne le nom d'*acide homolactique,* dont la composition est identique à celle de l'acide glycollique.

C'est un liquide incolore, inodore et sirupeux. Il est très-avide d'eau, dans laquelle il se dissout en toute proportion; l'alcool et l'éther le dissolvent en quantité considérable. Sa saveur est fortement acide, il coagule le lait à la manière de l'acide lactique. Chauffé au-dessus de 200 degrés, il se décompose en donnant des vapeurs blanches qui se condensent en un corps blanc, solide, analogue au lactide; on obtient en même temps un abondant résidu charbonneux. L'acide homolactique forme avec la baryte et l'oxyde d'argent des sels très-nettement cristallisés.

ACIDE BUTYL-LACTIQUE. Éq. = 1300 ou 104.

§ 1303. L'oxydation lente de l'amylglycol, au moyen de l'acide azotique affaibli, détermine la formation d'un homologue de l'acide lactique, ne différant de l'acide butyrique que par 2 équivalents d'oxygène en plus. M. Wurtz, à qui l'on en doit la découverte, désigne ce produit sous le nom d'*acide butyl-lactique*.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^8H^8O^6.$$

Ses propriétés sont entièrement analogues à celles de l'acide lactique.

DEUXIÈME GROUPE.

Acides de la forme.............. $C^{2m}H^{2m-8}O^6$.
Dérivés des glycols de la forme... $C^{2m}H^{2m-6}O^4$.

ACIDE SALICYLIQUE. Éq. = 1725 ou 138.

§ 1304. A côté de l'acide benzoïque vient se placer un acide qui présente la plus grande ressemblance avec lui par ses caractères extérieurs, et qui s'en rapproche singulièrement par sa composition.

En effet, l'acide salicylique est représenté par la formule

$$C^{14}H^6O^6.$$

Il existe donc entre cet acide et l'acide benzoïque la même relation qu'entre l'acide azotique et l'acide azoteux. Par l'ensemble de ses caractères, ce composé se rapproche de l'acide lactique; c'est pour cette raison que nous l'étudierons dans un groupe spécial à la suite des composés lactiques.

L'acide salicylique peut s'obtenir soit par la réaction de la potasse sur l'*hydrure de salicyle,* soit par la réaction de la même base sur l'*huile de gaultheria*. Cette dernière méthode est préférable, en ce qu'elle permet d'obtenir, avec une très-grande facilité et en abondance, l'acide en question.

La réaction s'explique facilement dans les deux cas :

$$\underbrace{C^{16}H^5O^4, H}_{\text{Hydr. de salicyle.}} + KO, HO = \underbrace{C^{14}H^5O^5, KO}_{\text{Acide salicylique}} + 2H,$$

$$\underbrace{C^{14}H^5O^5, C^2H^3O}_{\text{Huile de gaultheria}} + KO, HO = \underbrace{C^{14}H^5O^5, KO}_{\text{Acide salicylique.}} + \underbrace{C^2H^4O^2}_{\text{Esprit-de-bois.}}.$$

On peut également l'obtenir en faisant agir l'hydrate de potasse sur la coumarine ou sur l'indigo, sous l'influence d'une température supérieure à 200 degrés.

§ 1305. Préparé par l'un ou l'autre de ces procédés, l'acide sa-

licylique se présente sous la forme de prismes assez volumineux lorsqu'on le fait cristalliser dans l'alcool. Il est inodore. Sous l'influence d'une température un peu supérieure à 100 degrés, il fond et se sublime en aiguilles déliées très-brillantes.

Il est peu soluble dans l'eau froide; il se dissout beaucoup plus facilement dans l'eau bouillante, et se dépose par le refroidissement sous forme d'aiguilles très-brillantes. Il se dissout facilement dans l'alcool. L'éther le dissout également bien. La dissolution aqueuse de cet acide donne, avec les sels de peroxyde de fer, une coloration violette très-intense et très-riche, tout à fait caractéristique.

L'acide salicylique, mis en présence du chlore, donne des produits cristallisés dérivés par substitution.

Il en est de même du brome.

Ces composés sont représentés par les formules

$$\underbrace{C^{14}H^5ClO^6}_{\text{Acide mono-chlorosalicylique.}}, \qquad \underbrace{C^{14}H^5BrO^6}_{\text{Acide mono-bromosalicylique.}},$$

$$\underbrace{C^{14}H^4Cl^2O^6}_{\text{Acide bichloro-salicylique.}}, \qquad \underbrace{C^{14}H^4Br^2O^6}_{\text{Acide bibromo-salicylique.}}.$$

L'acide azotique le transforme successivement en acide indigotique, puis en acide picrique.

L'acide salicylique forme avec les bases des sels cristallisés et bien définis. Les salicylates alcalins soumis à la distillation donnent un résidu de carbonate, et laissent dégager une matière huileuse connue sous le nom d'*hydrate de phényle*. On a

$$\underbrace{C^{14}H^6O^6}_{\text{Acide salicylique.}} + 2KO = 2(C^2O^2, KO) + \underbrace{C^{12}H^6O^2}_{\text{Hydrate de phényle.}}.$$

La composition de l'acide salicylique est représentée par la formule

$$C^{14}H^6O^6.$$

§ 1306. Lorsqu'on fait agir le chloroxyde de phosphore sur le salicylate de soude sec, on obtient de l'acide salicylique anhydre,

ainsi qu'un produit visqueux incristallisable qui ne diffère de l'acide normal que par 2 molécules d'eau de moins, présentant avec ce composé les relations qu'on observe entre le lactide et l'acide lactique.

Ce dernier produit, dont la composition est représentée par la formule

$$C^{14}H^4O^4,$$

se présente sous la forme d'un corps blanc, amorphe, inattaquable par l'eau chaude, et très-peu soluble dans l'alcool bouillant. Une solution de carbonate de soude ne l'attaque pas même à l'ébullition, mais une lessive de potasse le transforme rapidement en salicylate alcalin. La formation de l'acide salicylique anhydre et du salicylide, dans la réaction précédente, peut facilement s'expliquer au moyen de l'équation

$$4(C^{14}H^5NaO^6) + PhCl^3O^2 = C^{28}H^{10}O^{10} + C^{28}H^8O^8 + NaCl \\ + 2HCl + PhO^5, 3NaO.$$

L'existence du salicylide établit un lien étroit entre les acides lactique et salicylique, ce qui justifie la place que nous lui faisons occuper.

ACIDE PHLORÉTIQUE.

§ 1307. Cet acide, homologue de l'acide salicylique, dont on doit la découverte à M. Hlasiwetz, s'obtient en faisant bouillir la phlorétine avec une dissolution de potasse d'une densité de 1,25, et évaporant jusqu'à consistance d'un sirop épais. Après avoir dissous ce résidu dans la moindre quantité d'eau possible, on fait passer jusqu'à refus un courant d'acide carbonique, on évapore à sec, et l'on reprend par l'alcool bouillant qui dissout le sel du nouvel acide et n'exerce aucune action sur le carbonate alcalin. La dissolution alcoolique étant évaporée, puis reprise par l'eau, laisse déposer un précipité cristallin lorsqu'on la traite par un excès d'acide chlorhydrique.

Les cristaux exprimés dans du papier buvard sont purifiés par plusieurs cristallisations dans l'eau.

L'acide phlorétique forme de longs prismes friables qui présentent beaucoup de ressemblance avec l'acide salicylique. Il se dis-

sout facilement dans l'eau, l'alcool et l'éther. Ses sels cristallisent très-bien.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{18}H^{10}O^{6}.$$

L'éther phlorétique et l'éther phlorétamylique se présentent sous la forme de liquides épais. Le premier bout à 265 degrés et le second à 290.

Le chlore, le brome et l'acide azotique se comportent à l'égard de ces composés de la même manière qu'avec les éthers formés par l'acide salicylique.

Lorsqu'on traite l'éther phlorétique par l'ammoniaque, il s'y dissout graduellement en se décomposant. On obtient dans ces circonstances un acide amidé qui n'est autre que l'acide phlorétylamique

$$C^{18}H^{11}AzO^{4}.$$

Distillé sur de la baryte ou de la chaux caustiques, l'acide phlorétique se dédouble, à la manière de l'acide salicylique, en acide carbonique et en un homologue de l'hydrate de phényle bouillant à 220 degrés dont la composition est représentée par la formule

$$C^{16}H^{10}O^{2}.$$

Sa formation peut s'exprimer au moyen de l'équation

$$C^{18}H^{10}O^{6} + 2BaO = 2(CO^{2}, BaO) + C^{16}H^{10}O^{2}.$$

---

§ 1308. Les acides dont nous allons tracer l'histoire se rattachent, comme les précédents, aux glycols dont on peut les faire dériver par une oxydation plus énergique. Ceux-ci sont non-seulement diatomiques comme les précédents, c'est-à-dire susceptibles d'échanger 2 équivalents d'hydrogène contre un radical électropositif et un radical éléctronégatif, mais ils sont de plus bibasiques. Ces acides, qui forment un groupe nombreux dont les plus importants sont les acides oxalique et succinique, présentent entre eux des relations parfaitement semblables à celles qu'on observe entre les acides du groupe formique.

Ces deux séries ont entre elles les liens les plus étroits, et l'ex-

périence de M. Dessaignes, relativement à la conversion de l'acide butyrique en acide succinique, prouve d'une manière assez évidente avec quelle facilité on peut passer de l'une à l'autre. Le tableau suivant fait d'ailleurs parfaitement ressortir les analogies que nous venons de signaler entre ces deux séries :

Ac. formique........	$C^2 H^2 O^4$,		
» acétique.........	$C^4 H^4 O^4$,	Ac. oxalique......	$C^4 H^2 O^8$,
» propionique.....	$C^6 H^6 O^4$,	?	
» butyrique.......	$C^8 H^8 O^4$,	» succinique....	$C^8 H^6 O^8$,
» valérique........	$C^{10} H^{10} O^4$,	» pyrotartrique..	$C^{10} H^8 O^8$,
» caproïque.......	$C^{12} H^{12} O^4$,	» adipique......	$C^{12} H^{10} O^8$,
» œnanthylique....	$C^{14} H^{14} O^4$,	» pimélique.....	$C^{14} H^{12} O^8$,
» caprylique.......	$C^{16} H^{16} O^4$,	» subérique.....	$C^{16} H^{14} O^8$,
» pélargonique....	$C^{18} H^{18} O^4$,	» ?	
» rutique.........	$C^{20} H^{20} O^4$,	» sébacique.....	$C^{20} H^{18} O^8$.

Nous allons étudier successivement ces différents composés, en nous appesantissant d'une manière plus particulière sur l'acide oxalique, le plus important de cette série.

ACIDE OXALIQUE.

§ 1309. Cet acide se rencontre dans la nature. Il prend naissance dans une foule de réactions chimiques. On le désignait autrefois sous le nom d'*acide saccharin*, pour rappeler sa formation au moyen de l'action de l'acide azotique sur le sucre.

On ne le connaît pas à l'état anhydre. Tel qu'on le rencontre dans le commerce, il a pour formule

$$C^4 O^6, 6 HO.$$

Desséché, il perd 4 équivalents d'eau et présente alors la composition

$$C^4 O^6, 2 HO.$$

L'acide oxalique cristallise en prismes quadrilatères incolores et transparents, terminés par des sommets dièdres. Il cristallise mieux dans l'alcool étendu que dans l'eau.

Sa saveur est très-aigre, il rougit fortement le tournesol.

Soumis à l'action de la chaleur, il fond dans son eau de cristal-

lisation, puis se décompose et se volatilise en partie. Il se dégage un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, il distille de l'acide formique et il se sublime en même temps de l'acide monohydraté. Si l'acide est bien pur, il ne reste qu'une proportion insignifiante d'un résidu charbonneux.

L'oxygène ne l'altère pas. Il en est de même du chlore. L'acide chlorhydrique le dissout sans l'attaquer. L'acide azotique concentré le décompose à l'aide de la chaleur et le transforme en acide carbonique. Chauffé avec un grand excès d'acide sulfurique concentré, il se décompose en acide carbonique et oxyde de carbone qui se dégagent à volumes égaux. Nous avons mis à profit cette propriété, § 341, pour nous procurer d'une manière commode l'oxyde de carbone.

Les peroxydes de plomb, de manganèse, de cobalt, etc., détruisent une partie de l'acide oxalique avec lequel on les fait bouillir, et, ramenés à l'état de protoxyde, ils se combinent avec la portion non altérée. Il se dégage en même temps de l'acide carbonique.

La réaction s'explique au moyen de l'équation

$$2(C^4O^6, 6HO) + 2MnO^2 = C^4O^6, 2MnO + 4CO^2 + 12HO.$$

Cette réaction est utilisée, comme nous avons vu § 704, pour faire l'essai d'un oxyde de manganèse.

L'acide oxalique dissous décompose le chlorure d'or; de l'acide carbonique se dégage et l'on obtient un dépôt d'or métallique.

Cet acide présente une énergie bien supérieure à celle de l'acide carbonique, bien qu'il contienne moins d'oxygène que ce dernier. Pour faire disparaître cette difficulté, M. Dulong proposa de le considérer comme un hydracide représenté par la formule suivante:

$$C^4O^8, H^2.$$

Dans cette manière de voir, les réactions précédentes s'expliqueraient sans difficulté.

L'acide oxalique se rencontre en assez grande quantité dans la nature. L'oxalate acide de potasse se trouve dans un assez grand nombre de plantes et principalement dans celles du genre *Oxalis*, de là le nom de *sel d'oseille*, sous lequel on le désigne dans le commerce.

La soude existe à l'état d'oxalate dans les varechs. Les lichens qui croissent sur les pierres calcaires contiennent d'énormes quantités d'oxalate de chaux.

Certains calculs de l'homme sont presque entièrement formés de cet oxalate; comme ceux-ci sont recouverts d'aspérités, ils déchirent souvent la vessie et se recouvrent de sang qui les colore en rouge brun, ce qui leur donne l'aspect des mûres; c'est en raison de cette apparence qu'on leur donne le nom de *calculs mûraux*.

§ 1310. On l'extrait facilement du sel d'oseille. A cet effet, on dissout ce sel dans l'eau, puis on verse dans la dissolution de l'acétate de plomb; il se produit ainsi de l'oxalate de plomb insoluble qu'on lave et qu'on décompose ensuite, soit par l'acide sulfurique, soit par l'hydrogène sulfuré.

On peut le préparer artificiellement en faisant réagir sur 1 partie de sucre ou d'amidon 7 à 8 parties d'acide azotique. On fait subir à l'acide ainsi préparé plusieurs cristallisations; on l'obtient en dernier lieu sous forme de cristaux assez volumineux et très-purs.

Il est important de prolonger suffisamment l'action de l'acide azotique, sans quoi l'on n'obtiendrait qu'un acide visqueux, désigné sous le nom d'*acide saccharique*.

L'acide oxalique forme avec les bases des sels neutres, des sels acides et des sels basiques.

Les oxalates anhydres sont détruits par la distillation sans laisser de résidu charbonneux. Si le sel contient une base susceptible de retenir l'acide carbonique au rouge, il se dégagera de l'oxyde de carbone pur. Si le carbonate ne peut résister à cette température, il se dégagera des mélanges d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. Enfin si l'oxalate contient un oxyde très-réductible, il ne se dégagera que de l'acide carbonique et l'on obtiendra le métal pour résidu. C'est ce qu'expriment les équations

$$C^4O^6,\ 2KO = 2(CO^2,\ KO) + 2CO,$$
$$C^4O^6,\ 2PbO = Pb^2O + 3CO^2 + CO,$$
$$C^4O^6,\ 2AgO = 2Ag + 4CO^2.$$

Si l'oxalate est hydraté, il se dégage en outre des composés de carbone et d'hydrogène.

Les oxalates sont en général fort peu solubles. Les oxalates

neutres solubles perdent de leur solubilité lorsqu'on leur ajoute un excès d'acide; le contraire a lieu pour les oxalates insolubles.

Ces composés peuvent s'obtenir soit par la réaction du métal sur l'acide dissous dans l'eau, soit en faisant réagir cet acide sur les bases libres ou carbonatées, ou bien enfin par la méthode des doubles décompositions.

§ 1311. L'oxalate d'ammoniaque donne des produits remarquables lorsqu'on le soumet à la distillation. Pour opérer cette dernière, on place l'oxalate dans une cornue munie d'un récipient tubulé auquel on adapte un tube propre à recueillir les gaz. On chauffe peu à peu la cornue, l'oxalate devient opaque, puis laisse dégager une eau ammoniacale; la décomposition se propage bientôt dans toute la masse, et l'on obtient un léger résidu de charbon.

Pendant la distillation il se dégage de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'ammoniaque et du cyanogène.

On trouve dans l'allonge et dans le récipient une grande quantité de carbonate d'ammoniaque accompagné d'une matière d'un blanc grisâtre, insoluble dans l'eau, qu'il est facile de purifier en la lavant à plusieurs reprises avec ce liquide.

Cette matière, à laquelle M. Dumas a donné le nom d'*oxamide*, se représente par la formule

$$C^4H^4Az^2O^4,$$

qu'on peut écrire ainsi :

$$C^4O^4,\ Az^2H^4.$$

Sa formation au moyen de l'oxalate d'ammoniaque s'explique facilement. En effet, on a

$$C^4O^6,\ 2(AzH^3,\ HO) = 2HO + C^4O^4,\ Az^2H^4.$$

L'oxamide à l'état de pureté est d'un beau blanc. Elle est dépourvue d'odeur et de saveur. Son action sur les réactifs colorés est nulle. Soumise à la distillation, une partie se sublime, l'autre se décompose.

L'eau froide la dissout à peine, l'eau bouillante en dissout un peu et l'abandonne par le refroidissement sous forme de flocons cristallins.

Sous diverses influences, l'oxamide peut fixer de l'eau et repro-

duire de l'oxalate d'ammoniaque; c'est ainsi qu'agissent les acides puissants, les bases énergiques.

L'oxamide est le type de cette classe de composés qu'on désigne sous le nom d'*amides*.

Lorsqu'on remplace l'oxalate neutre d'ammoniaque par l'oxalate acide, on obtient un acide amidé, découvert par M. Balard, et désigné par lui sous le nom d'*acide oxamique*. La formation de ce produit s'explique au moyen de l'equation

$$\underbrace{C^4O^6(AzH^4O, HO)}_{\text{Oxalate acide d'ammoniaque.}} = 2HO + \underbrace{C^4H^2AzO^5, HO.}_{\text{Acide oxamique.}}$$

La composition de l'acide oxalique est représentée par la formule

$$C^4H^2O^8 = C^2O^6, 2HO.$$

Cet acide forme deux classes des sels représentés par les formules

$$C^4O^6, 2MO = C^4M^2O^8,$$
$$C^4O^6, (MO, HO) = C^4HMO^8.$$

§ 1312. Dans le traitement des acides gras à molécule complexe, tels que les acides margarique, stéarique, oléique, par l'acide azotique de concentration moyenne, il se forme simultanément des acides appartenant au groupe formique et au groupe oxalique, tels que les acides succinique, pimélique, subérique, etc. Nous allons passer en revue d'une manière sommaire ces différents composés, dont il est regrettable qu'on n'ait pas fait une étude suffisamment approfondie.

ACIDE SUCCINIQUE.

§ 1313. Cet acide, connu depuis fort longtemps, fut obtenu pour la première fois par la distillation sèche du succin, ce qui lui fit donner son nom. On le rencontre à l'état salin dans les feuilles et les tiges de l'absinthe, ainsi que dans la laitue vireuse.

Par l'action prolongée de l'acide azotique sur les corps gras, on donne naissance à des quantités plus ou moins considérables de cet acide. L'acide butyrique, par une longue ébullition avec cet agent, se transforme pareillement en acide succinique. Enfin l'aspa-

ragine et le malate de chaux se transforment au moyen de la fermentation, qui agit d'une manière tout inverse, en acide succinique. Le procédé le plus avantageux pour la préparation de cet acide consiste à faire fermenter du malate de chaux avec du fromage pourri. Les proportions les plus convenables, suivant M. Liebig, sont 1 ½ kilogramme de malate de chaux brut, 5 litres d'eau chauffée à 40 degrés et 120 grammes de fromage pourri préalablement réduit à l'état d'émulsion avec une petite quantité d'eau. Le mélange, abandonné à lui-même à une température de 30 à 40 degrés, dégage du gaz carbonique pendant quatre à cinq jours. Dans une semblable expérience, 1 ½ kilogramme de malate de chaux a fourni environ 450 à 480 grammes d'acide succinique parfaitement blanc.

Les acides malique et tartrique peuvent également se changer en acide succinique sous l'influence de l'acide iodhydrique, ainsi que l'a démontré M. Schmitt. C'est ce qu'expriment les équations

$$\underbrace{C^8H^6O^{10}}_{\text{Ac. malique.}} + 2IH = 2HO + 2I + \underbrace{C^8H^6O^8}_{\text{Ac. succinique.}},$$

$$\underbrace{C^8H^6O^{12}}_{\text{Ac. tartrique.}} + 4IH = 4HO + 4I + \underbrace{C^8H^6O^8}_{\text{Ac. succinique}}.$$

Cette transformation s'exécute dans des tubes scellés à la lampe à la température de 120 degrés, maintenue pendant environ dix heures. Lorsque l'expérience est terminée, on fait bouillir le contenu des tubes, en ayant soin de renouveler l'eau qui s'évapore jusqu'à complète expulsion de l'iode et de l'acide iodhydrique. La solution, évaporée au bain-marie, laisse déposer des cristaux d'acide succinique.

L'acide succinique cristallise en prismes rhomboïdaux; il se présente ordinairement sous la forme de tables rhombes ou de tables hexagones. Les cristaux, dépourvus d'odeur, sont inaltérables à l'air et possèdent une forte saveur acide.

Il est soluble dans l'eau, plus à chaud qu'à froid.

L'alcool le dissout moins bien; l'éther n'en dissout que des traces. Il fond à 180 degrés, et bout à 235 en se décomposant en eau et en acide succinique anhydre.

L'acide azotique bouillant n'altère pas l'acide succinique, il en

est de même d'un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse. Le chlore ne l'attaque pas non plus; il en est de même d'un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse. Le perchlorure de phosphore le transforme en acide succinique anhydre, acide chlorhydrique et oxychlorure de phosphore. D'après Tromsdorff, lorsqu'on le distille avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, il donne de l'acide acétique.

Au contact du perchlorure de phosphore, l'acide succinique anhydre se transforme en chlorure de succinyle. C'est ce qu'exprime l'équation

$$C^8H^4O^6 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + ClH + C^8H^3ClO^4.$$

La composition de l'acide succinique est représentée par la formule

$$C^8H^6O^8.$$

Cet acide forme avec les bases deux classes de sels qui sont représentés par les formules

Succinates neutres...... $C^8H^4O^6,\ 2MO = C^8H^4M^2,\ O^8$,
Succinates acides....... $C^8H^4O^6,\ (MO,\ HO) = C^8H^5MO^8$.

La plupart de ces sels résistent à la température de 200 degrés.

Les succinates alcalins sont solubles et forment dans les sels de peroxyde de fer un précipité brun, dont on met la formation à profit dans l'analyse chimique.

ACIDE ADIPIQUE.

§ 1314. Cet acide est l'un des produits de l'action de l'acide azotique sur un grand nombre de matières grasses. Pour le préparer, on fait bouillir, dans une grande cornue munie d'un récipient, du suif avec de l'acide azotique du commerce, qu'on a soin de renouveler à mesure qu'il distille. On maintient l'ébullition jusqu'à ce que la totalité de la matière grasse soit dissoute. La liqueur acide concentrée se prend par le refroidissement en une masse cristalline; on jette cette dernière sur un entonnoir, dans la douille duquel on a disposé de l'amiante; on la lave d'abord avec de l'acide azotique concentré, puis avec de l'acide azotique affaibli, et finalement avec de l'eau froide. Le produit est purifié par une

dissolution dans l'eau bouillante, de laquelle il se sépare sous forme de cristaux par le refroidissement.

L'acide adipique cristallise sous la forme de tubercules rayonnés, souvent hémisphériques; il se dissout très-facilement dans l'eau, l'alcool et l'éther bouillants. Il fond vers 130 degrés; à une température plus élevée, il distille sans altération et se sublime sous la forme de barbes de plume.

La composition de l'acide adipique est exprimée par la formule

$$C^{12}H^{10}O^{8}.$$

L'acide adipique est bibasique et forme, à la manière de l'acide succinique, deux séries de sels qui sont représentés par les formules

$$C^{12}H^{8}O^{6},\ MO.HO,$$
$$C^{12}H^{8}O^{6},\ 2MO.$$

ACIDE PIMÉLIQUE.

§ 1315. Cet acide se prépare, comme les précédents, au moyen de l'action de l'acide azotique sur les corps gras.

Suivant M. Laurent, on l'obtient en faisant bouillir pendant douze heures environ un mélange à parties égales d'acide oléique et d'acide azotique du commerce, et ayant soin de cohober de temps en temps le liquide distillé. Au bout de ce temps, on décante la partie aqueuse, on traite la partie non dissoute par une quantité d'acide azotique égale à la première, et l'on maintient le mélange en ébullition pendant le même temps. On répete ce traitement un certain nombre de fois, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que le cinquième de l'acide oléique employé non dissous. On réunit alors toutes les portions acides, et on les évapore jusqu'au quart de leur volume. En abandonnant ce résidu au repos pendant douze heures, il se sépare de l'acide subérique. Cet acide est lavé avec un peu d'eau froide, puis exprimé; on réunit toutes ces eaux acides et on les évapore de nouveau; de petites quantités d'acide subérique se séparent encore, et l'on obtient finalement une eau mère qui, par l'évaporation, abandonne l'acide pimélique sous la forme de petits grains durs. S'il contenait encore de l'acide subérique, on l'en débarrasserait au moyen de l'alcool, qui dissout beaucoup plus facilement ce dernier.

L'acide pimélique se présente sous la forme de petits grains blancs, qui sont formés par l'agglomération de cristaux dont il est impossible de discerner la forme. Il est inodore et possède une faible saveur acide. Il fond au-dessus de 100 degrés et distille à une température plus élevée en laissant un faible résidu charbonneux. Peu soluble dans l'eau froide, il se dissout en toute proportion dans l'eau bouillante. L'alcool et l'éther le dissolvent assez facilement, surtout à chaud.

La composition de l'acide pimélique est exprimée par la formule

$$C^{14}H^{12}O^{8}.$$

ACIDE SUBÉRIQUE.

§ 1316. Cet acide, obtenu pour la première fois par l'action de l'acide azotique sur le liége, se prépare aujourd'hui beaucoup plus facilement et d'une manière plus abondante, en substituant à ce corps certaines matières grasses, et notamment le mélange d'acides margarique et stéarique qui sert à fabriquer la bougie du commerce. Il est plus avantageux encore de substituer à ce produit l'huile de ricin.

A cet effet, on introduit 1 partie de la matière grasse avec 2 ou 3 parties d'acide azotique dans une cornue spacieuse, puis on chauffe jusqu'à l'ébullition. Une action très-vive se manifeste ; aussi doit-on conduire l'opération avec de grandes précautions. Dès que le dégagement de gaz a cessé, on peut ajouter une nouvelle dose d'acide azotique et continuer l'ébullition. On n'arrête les additions d'acide nitrique et l'action de la chaleur, que lorsque toute la matière grasse est dissoute. On distille alors la matière acide, de manière à la réduire environ à moitié de son volume, puis on l'abandonne à elle-même dans un endroit frais. L'acide subérique se dépose alors graduellement, tandis que la liqueur retient l'acide azotique, ainsi que les acides plus solubles qui se sont formés pendant l'oxydation. On fait égoutter la masse dans un entonnoir dont la douille est imparfaitement bouchée par de l'amiante ; après l'avoir lavée avec de petites quantités d'eau froide, on la dissout dans l'eau bouillante. L'acide subérique se dépose par le refroidissement; on le purifie par de nouvelles cristallisations.

L'acide subérique offre l'aspect d'une poudre blanche, inodore,

ressemblant entièrement à de la chaux éteinte ; il possède une faible saveur acide et rougit le tournesol. Il fond à 125 degrés et se prend par le refroidissement en une masse cristalline. Chauffé plus fortement, il bout et donne une vapeur qui se condense sur les parois froides du vase en longues aiguilles cristallines.

Il exige 100 parties d'eau froide pour se dissoudre et 2 parties à peine à la température de l'ébullition. 1 partie d'acide subérique se dissout dans 4,56 d'alcool anhydre à 10 degrés, et seulement dans 0,87 d'alcool bouillant; cette dissolution le laisse déposer par le refroidissement sous forme d'une poudre blanche.

Il se dissout dans 10 parties d'éther à 4 degrés et dans 6 parties d'éther bouillant.

Fondu avec de l'hydrate de potasse, l'acide subérique dégage de l'hydrogène sans noircir; le résidu, traité par l'acide sulfurique, laisse exhaler une vapeur dont l'odeur rappelle celle de l'acide acétique. Il se forme probablement ici quelque acide volatil de composition plus simple.

La dissolution d'acide subérique précipite l'acétate neutre de plomb; elle précipite également les sels d'argent, de mercure, de zinc, d'étain. Ces précipités sont tous blancs; elle précipite en vert bleuâtre les sels de protoxyde de cuivre, et en rouge brun les sels de sesquioxyde de fer.

Lorsqu'on distille l'acide subérique avec un excès de chaux, il passe une huile brune douée d'une odeur aromatique et de composition assez complexe. Si l'on rectifie ce produit brut, en ne recueillant que ce qui passe au-dessus de 175 degrés, on obtient un liquide aromatique, bouillant à 176 degrés, auquel on donne le le nom de *subérone*. D'après M. Riche, on obtient en outre un carbure d'hydrogène dont la composition est représentée par la formule

$$C^{12}H^{14}.$$

La composition de l'acide subérique est exprimée par la formule

$$C^{16}H^{14}O^{8}.$$

Comme tous ses homologues, il est bibasique et forme deux séries de sels.

ACIDE SÉBACIQUE OU SÉBIQUE.

1317. Lorsqu'on soumet à la distillation des corps gras, riches en oléine, on trouve au nombre des produits condensés un acide solide et cristallisable, qu'on obtient en plus forte proportion et plus commodément en remplaçant l'oléine par l'acide oléique.

Lorsqu'on distille, en effet, de l'acide oléique brut, il se condense dans le récipient de l'eau fortement acide, des acides gras, des hydrocarbures liquides et de l'acide sébacique. Pour séparer ce dernier du mélange, on l'épuise par l'eau distillée bouillante; on verse dans la liqueur de l'acétate de plomb, et l'on décompose finalement par l'acide sulfurique le sébacate de plomb précipité. L'acide sébacique se dépose alors par le refroidissement sous la forme de lamelles cristallines d'un aspect nacré.

Il est préférable, pour l'obtenir, de faire agir une dissolution très-concentrée de potasse caustique sur l'huile de ricin, ou mieux sur l'acide ricinolique. Celui-ci se dédouble, en effet, dans ces circonstances en acide sébacique et alcool caprylique. C'est ce qu'exprime l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{36}H^{34}O^{6}}_{\text{Acide ricinolique.}} + 2(KO, HO) = \underbrace{C^{20}H^{16}O^{6}, 2KO}_{\text{Sébate de potasse.}} + \underbrace{C^{16}H^{18}O^{2}}_{\text{Alcool caprylique.}} + 2H.$$

A l'état de pureté, l'acide sébacique se présente sous la forme d'aiguilles blanches nacrées, très-légères, ressemblant beaucoup à l'acide benzoïque. Fusible à 126 degrés, il se prend par le refroidissement en une masse cristalline et se sublime à une température plus élevée, en dégageant une vapeur très-irritante.

Il est peu soluble dans l'eau froide et très-soluble dans l'eau bouillante. La dissolution possède une saveur acide et rougit le tournesol. L'alcool, l'éther et les huiles grasses le dissolvent en fortes proportions.

L'acide azotique n'agit que lentement sur l'acide sébacique; toutefois, après une ébullition prolongée pendant plusieurs jours, on le transforme en un acide blanc cristallin qui, suivant les uns, serait de l'acide pyrotartrique, et, suivant les autres, de l'acide succinique.

Lorsqu'on distille l'acide sébacique en présence d'un excès de chaux, il se forme, suivant M. Riche, un carbure d'hydrogène

représenté par la formule

$$C^{16}H^{18},$$

qui n'est autre chose que le capryle. La cornue retient du carbonate de chaux.

La composition de l'acide sébacique est exprimée par la formule

$$C^{20}H^{18}O^{8}.$$

---

§ **1318.** M. Hofmann a signalé tout récemment l'existence d'une série d'acides bibasiques qui présentent à l'égard des acides aromatiques les mêmes relations que celles que nous venons de signaler entre l'acide oxalique et l'acide acétique, l'acide succinique et l'acide butyrique. On ne connaît jusqu'à présent qu'un très-petit nombre d'acides de cette série; mais la liste des acides aromatiques est elle-même très-incomplète.

Nous allons mettre en évidence ces analogies au moyen du tableau suivant :

Ac. benzoïque.....	$C^{14}H^{6}O^{4}$,	Ac. ?	$C^{14}H^{4}O^{8}$,
» toluique......	$C^{16}H^{8}O^{4}$,	» phtalique.....	$C^{16}H^{6}O^{8}$,
» ?	$C^{18}H^{10}O^{4}$,	» insolinique...	$C^{18}H^{8}O^{8}$,
» cuminique....	$C^{20}H^{12}O^{4}$,	» ?	$C^{20}H^{10}O^{8}$.

Ces composés se dédoublent, sous l'influence de la chaleur et des bases alcalines, en acide carbonique qui s'unit à la base et en carbures d'hydrogène, identiques à ceux que fournit l'acide aromatique du terme immédiatement inférieur dans la série parallèle.

Les équations suivantes me feront mieux comprendre.

$$\underbrace{C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{Acide benzoïque.}} + 2BaO = 2(CO^{2}, BaO) + \underbrace{C^{12}H^{6}}_{\text{Benzène.}},$$

$$\underbrace{C^{16}H^{6}O^{8}}_{\text{Acide phtalique.}} + 4BaO = 4(CO^{2}, BaO) + \underbrace{C^{12}H^{6}}_{\text{Benzène.}},$$

$$\underbrace{C^{16}H^{8}O^{4}}_{\text{Acide toluique.}} + 2BaO = 2(CO^{2}, BaO) + \underbrace{C^{14}H^{8}}_{\text{Toluène.}},$$

$$\underbrace{C^{18}H^{8}O^{8}}_{\text{Acide insolinique.}} + 4BaO = 4(CO^{2}, BaO) + \underbrace{C^{14}H^{8}}_{\text{Toluène.}}.$$

Ces divers acides ne présentant d'intérêt réel qu'au point de vue spéculatif, nous nous bornerons à la description sommaire de l'un d'entre eux, l'*acide phtalique*.

ACIDE PHTALIQUE.

§ 1319. Ce composé s'obtient par l'action de l'acide azotique sur la naphtaline normale, le bichlorure de naphtaline et deux matières colorantes de la garance, l'alizarine et la purpurine.

A l'état de pureté, l'acide phtalique se présente sous la forme de lamelles réunies en groupes arrondis. Peu soluble dans l'eau froide, il se dissout en forte proportion dans l'alcool et dans l'éther.

Une distillation ménagée le dédouble en eau et en acide phtalique anhydre.

Le chlore, le brome et l'acide azotique donnent naissance à des dérivés par substitution.

La composition de l'acide phtalique normal est représentée par la formule

$$C^{16}H^{6}O^{8}.$$

Les sels ammoniacaux de l'acide phtalique donnent, sous l'influence de la chaleur, deux amides particulières, l'*acide phtalamique* et la *phtalimide*. C'est ce qu'expriment les deux équations

$$\underbrace{C^{16}H^{5}(AzH^{4})O^{8}}_{\text{Phtalate d'ammoniaque.}} = 2\,HO + \underbrace{C^{16}H^{7}AzO^{6}}_{\text{Ac. phtalamique.}},$$

$$\underbrace{C^{16}H^{5}(AzH^{4})O^{8}}_{\text{Phtalate d'ammoniaque.}} = 4\,HO = \underbrace{C^{16}H^{7}AzO^{4}}_{\text{Phtalamide}}.$$

CHAPITRE SOIXANTIÈME.

ACIDES FIXES SE DÉDOUBLANT SOUS L'INFLUENCE DE LA CHALEUR EN ACIDES PYROGÉNÉS.

Acides malique, maléique et paramaléique. — Acide tartrique hydraté, acide tartrique anhydre. — Acides pyrotartrique et pyruvique. — Acides citrique, aconitique, itaconique et citraconique. — Acides mucique et paramucique. — Acides méconique, coménique et pyroméconique. — Acides quinique, quinone et hydroquinone. — Acide tannique, ou tannin. — Acides gallique, pyrogallique et métagallique.

---

§ 1320. On rencontre dans un grand nombre de végétaux des acides polybasiques, riches en oxygène, de composition très-complexe, par suite peu stables et susceptibles d'éprouver de la part de la chaleur et des réactifs des métamorphoses nombreuses. Ces composés jouissent tous de cette propriété commune de se dédoubler, sous l'influence d'une température qui ne dépasse pas 250 degrés, en acide carbonique et eau qui se produisent séparément ou d'une manière simultanée, et en de nouveaux acides moins oxygénés, de composition plus simple, par conséquent moins altérables que le produit primitif, auxquels on donne le nom d'*acides pyrogénés* pour rappeler leur origine. La plupart d'entre eux jouissent, en outre, de la propriété de se transformer à 200 degrés, sous l'influence de l'hydrate de potasse, en acides acétique et oxalique. C'est surtout à MM. Pelouze et Robiquet que nous sommes redevables de l'étude de ces produits intéressants.

Nous allons passer en revue, dans ce chapitre, un certain nombre d'acides appartenant à ce groupe, en choisissant les mieux définis et les plus importants.

On a supposé que ces produits pourraient bien provenir de la réaction mutuelle de quelques-uns des acides que nous avons précédemment étudiés à la manière des acides *sulfobenzoïque*, *sulfocinnamique*, *etc.* C'est en partant de ce point de vue que

M. Dumas a été conduit à les envisager comme des *acides conjugués*.

Des travaux exécutés tout récemment par MM. Perkin et Duppa, Schmitt, Kékulé, nous ont appris que ces acides, qu'on supposait ne pouvoir être engendrés que sous l'influence de la vie végétale, se rattachent par des réactions fort nettes et d'une exécution facile à des acides de composition fort simple qu'on peut faire dériver eux-mêmes des composés du groupe formique. C'est ainsi que par l'action de l'acide azotique sur l'acide butyrique on passe de ce produit à l'acide succinique, et que par le contact de la potasse avec les acides succinique, monochloré et bichloré, on peut donner naissance aux acides malique et tartrique. En effet, on a

$$\underbrace{C^8H^5ClO^8}_{\text{Ac. succinique monochloré.}} + KO, HO = \underbrace{C^8H^4O^8, 2HO}_{\text{Acide malique.}} + KCl,$$

$$\underbrace{C^8H^4Cl^2O^8}_{\text{Ac. succinique bichloré.}} + 2(KO, HO) = \underbrace{C^8H^4O^{10}\ 2HO}_{\text{Acide tartrique.}} + 2KCl.$$

ACIDE MALIQUE.

§ 1321. L'acide malique se rencontre dans un grand nombre de végétaux, soit libre, soit à l'état de sels de potasse, de chaux ou de magnésie. On le rencontre dans les pommes vertes, les baies d'épine-vinette, du sorbier, du sureau, dans les groseilles, les cerises, les framboises et beaucoup d'autres fruits acides, mêlé d'une proportion variable d'acide citrique. On le trouve également dans les racines de guimauve, d'angélique, de réglisse, de garance, etc., dans les tiges et les feuilles d'aconit, de chanvre, de laitue, de tabac, de pavot, de sauge, de joubarbe, etc.

On obtient ce même produit artificiellement en décomposant l'asparagine par l'acide nitreux. Suivant Berzelius, il prendrait naissance dans la décomposition spontanée de l'éther nitreux ; on le trouve, en outre, dans les produits qui forment le résidu de la préparation de cet éther.

Enfin, des expériences toutes récentes ont démontré que ce produit pouvait dériver de l'acide succinique monochloré par l'action de la potasse, résultat qu'il est facile de comprendre au moyen de l'équation que nous avons établie plus haut.

§ 1322. L'acide malique forme deux modifications distinctes: l'une, qu'on désigne sous le nom d'*acide malique actif*, agit sur la lumière polarisée; l'autre, qu'on désigne sous le nom d'*acide malique inactif*, n'exerce aucune action sur cette lumière.

La meilleure méthode à suivre pour la préparation de la première variété d'acide malique consiste à exprimer le suc des baies du sorbier, à le clarifier, puis à le traiter par l'acétate de plomb; il se forme un précipité caillebotté de malate de plomb qui jouit de la propriété de se transformer, en vingt-quatre heures, en une masse de cristaux aiguillés. Ce sel encore impur est traité par l'acide sulfurique étendu bouillant, jusqu'à ce qu'il ait perdu son aspect grenu. On obtient de la sorte une bouillie contenant du sulfate de plomb, de l'acide sulfurique libre, de l'acide malique, une matière colorante et des acides étrangers; on y ajoute par petites portions du sulfure de barium en léger excès. L'acide sulfurique et les acides étrangers donnent avec la baryte des composés insolubles dans l'eau, tandis que l'acide malique forme avec cette base un sel soluble. Le malate de baryte, étant traité par de l'acide sulfurique étendu, donne du sulfate de baryte et de l'acide malique qu'on sépare par le filtre et que l'on concentre par l'évaporation.

On peut utiliser, pour la préparation de l'acide malique, la grande tendance que possède le bimalate d'ammoniaque à la cristallisation. A cet effet, on décompose le malate de plomb impur par l'acide sulfurique dilué, on sépare la dissolution d'acide malique obtenue en deux parts égales, on sature l'une par l'ammoniaque, après quoi l'on y mêle l'autre, et l'on abandonne à l'évaporation; on obtient ainsi des cristaux très-volumineux, mais colorés, qu'on purifie par une nouvelle cristallisation. Quand on s'est procuré du bimalate d'ammoniaque incolore, on le traite par l'acétate de plomb; on obtient de la sorte du malate de plomb pur qu'on met en suspension dans l'eau, à travers laquelle on dirige un courant d'acide sulfhydrique. On filtre pour séparer le sulfure de plomb, et l'on évapore jusqu'à cristallisation.

La solution d'acide malique évaporée en consistance sirupeuse et abandonnée dans une étuve laisse déposer l'acide malique sous forme de groupes arrondis qui s'accolent de manière à présenter l'apparence de têtes de choux-fleurs. Ces sortes de mamelons sont

composés de prismes à quatre ou six faces, doués de beaucoup d'éclat et réunis en faisceaux. Ces cristaux fondent au-dessous de 100 degrés et ne perdent rien de leur poids à 120 degrés. La saveur de l'acide malique est fort acide; l'eau le dissout en forte proportion, ainsi que l'alcool.

La dissolution de cet acide dévie vers la gauche le plan de polarisation.

Chauffé à 176 degrés, l'acide malique perd les éléments de l'eau et se convertit en acides maléique et paramaléique, corps qui présentent tous deux la même composition, et en acide maléique anhydre. Si la distillation de l'acide malique s'opère brusquement, et à une température supérieure, il se forme, en outre, de l'oxyde de carbone et des hydrogènes carbonés; il reste alors un résidu de charbon.

La solution d'acide malique ne produit aucun trouble dans les dissolutions de chaux et de baryte, pas plus que dans les dissolutions d'azotate de plomb et d'argent; elle précipite, au contraire, l'acétate de plomb en une masse amorphe qui se convertit graduellement en cristaux soyeux et brillants.

L'acide sulfurique concentré décompose l'acide malique à l'aide de la chaleur, en dégageant de l'oxyde de carbone, ainsi qu'un liquide de nature particulière. L'acide azotique le convertit, à la température de l'ébullition, en acide oxalique.

L'hydrate de potasse le transforme, à la température de 150 à 200 degrés, en un mélange d'oxalate et d'acétate de potasse avec dégagement d'hydrogène. Cette transformation peut s'exprimer au moyen de l'équation

$$C^8H^4O^8, 2HO + 3(KO, HO) = C^4O^6, 2KO + C^4H^3O^3, KO + 4HO + 2H.$$

Soumis à l'action du perchlorure de phosphore, l'acide malique se transforme, suivant MM. Perkin et Duppa, d'abord en acide fumarique et finalement en chlorure de fumaryle; c'est ce qu'expriment les équations

$$\underbrace{C^8H^6O^{10}}_{\text{Ac. malique.}} + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + 2HCl + \underbrace{C^8H^4O^8}_{\text{Ac. fumarique.}},$$

$$\underbrace{C^8H^4O^8}_{\text{Ac. fumarique.}} + 2PhCl^5 = 2PhCl^3O^2 + 2HCl + \underbrace{C^8H^2O^4, Cl^2}_{\text{Chlorure de fumaryle.}}.$$

Ce dernier, traité par l'ammoniaque, se convertit en *fumaramide.*

L'acide fumarique, le chlorure de fumaryle et la fumaramide nous offrent des relations du même genre que celles qu'on observe entre l'acide succinique, le chlorure de succinyle et la succinamide; les trois termes de la première série ne diffèrent de ceux de la seconde que par 2 molécules d'hydrogène.

Sous l'influence des ferments, l'acide malique se convertit en acides succinique et acétique avec dégagement d'acide carbonique et de vapeur d'eau, ou en acide butyrique avec dégagement d'acide carbonique et d'hydrogène; ces réactions peuvent s'expliquer facilement au moyen des deux équations suivantes :

$$\underbrace{3(C^8H^6O^{10})}_{\text{Ac. malique.}} = \underbrace{2(C^8H^6O^8)}_{\text{Ac. succinique}} + \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Ac. acétique.}} + 4\,CO^2 + 2\,HO,$$

$$\underbrace{2(C^8H^6O^{10})}_{\text{Ac. malique.}} = \underbrace{C^8H^8O^4}_{\text{Ac. butyrique.}} + 8\,CO^2 + 4\,H.$$

La composition de l'acide malique est exprimée par la formule

$$C^8H^4O^8,\ 2\,HO.$$

Il ne diffère de l'acide tartrique, comme nous le verrons tout à l'heure, que par 2 molécules d'oxygène en moins.

C'est un acide bibasique formant deux séries de sels représentés par les formules

Malates neutres........ $C^8H^4O^8,\ 2\,MO,$
Malates acides......... $C^8H^4O^8,\ (MO,\ HO).$

§ 1323. L'acide malique inactif s'obtient soit en faisant agir l'acide nitreux sur l'acide aspartique inactif, soit par la décomposition spontanée de l'éther nitreux. Ce composé, qui se dissout facilement dans l'eau, cristallise plus aisément que l'acide malique actif dont il diffère, en outre, par toute absence d'action sur la lumière polarisée; il en diffère encore en ce que, tandis que le premier fond au-dessous de 100 degrés, celui-ci exige pour fondre une température de 133 degrés.

ACIDE MALÉIQUE.

§ 1324. Lorsqu'on chauffe l'acide malique, il fond vers 80 degrés; à 176 degrés, il se décompose entièrement en eau et en plusieurs produits volatils, sans qu'il se sépare la moindre trace de charbon. Il distille un liquide incolore qui se solidifie promptement en donnant naissance à de beaux cristaux prismatiques : c'est un mélange d'acide maléique hydraté et d'acide maléique anhydre, tandis qu'il reste dans la cornue un produit isomère auquel on a donné le nom d'*acide paramaléique*. Si, au lieu d'élever graduellement la température à 176 degrés, on la porte rapidement jusqu'à 200 degrés et qu'on maintienne cette température, il ne se produit que de l'acide maléique anhydre. Si, au contraire, la température ne dépasse pas 140 à 150 degrés, on n'obtient que de l'acide paramaléique. La formation de ces produits peut s'expliquer au moyen des équations suivantes :

$$\underbrace{C^8H^6O^{10}}_{\text{Acide malique.}} = \underbrace{C^8H^4O^8}_{\text{Ac maléique ou paramaléiq.}} + 2\,HO,$$

$$\underbrace{C^8H^6O^{10}}_{\text{Acide malique.}} = \underbrace{C^8H^2O^6}_{\text{Ac. maléique anhydre.}} + 4\,HO.$$

L'acide maléique cristallise en prismes obliques à base rhombe sa saveur nauséabonde et métallique rappelle celle de l'acide succinique. Il est très-soluble dans l'eau et l'alcool, il se dissout également dans l'éther. Lorsqu'on le distille rapidement, il perd 2 équivalents d'eau et se convertit en acide maléique anhydre; si, au lieu de le chauffer rapidement à la température de 175 degrés, on le maintient pendant quelque temps à quelques degrés au-dessus de son point de fusion, c'est-à-dire vers 142 degrés, il se transforme complétement en acide paramaléique. La même transformation se produit dans un tube scellé à la lampe, sans qu'il se dégage ou s'absorbe rien.

L'acide maléique ne précipite pas l'eau de chaux, il forme dans l'eau de baryte un précipité blanc qui finit par se convertir en petites paillettes cristallines.

Il détermine dans une dissolution très-étendue d'acétate de

plomb un précipité blanc qui se change au bout de quelques minutes en lames brillantes d'un aspect micacé. Mêlée de fromage, la dissolution aqueuse de maléate de chaux entre bientôt en fermentation et se change en acide succinique.

La composition de l'acide maléique est représentée par la formule

$$C^8H^4O^8 = C^8H^2O^6, 2HO.$$

ACIDE PARAMALÉIQUE.

§ 1325. Ce produit, qui prend naissance toutes les fois que l'acide malique est soumis à l'action d'une température qui ne dépasse pas 150 degrés, se rencontre fréquemment dans le règn végétal. On en a signalé l'existence dans le lichen d'Islande, dans la fumeterre et dans diverses variétés de champignons. Nous ne décrirons pas ici les méthodes qui servent à l'extraire de ces différents végétaux; nous nous contenterons d'exposer sommairement ses principales propriétés.

A l'état de pureté, cet acide cristallise en prismes larges, déliés, sillonnés par des stries. Soumis à l'action de la chaleur, ses cristaux fondent difficilement et ne se volatilisent qu'à une température supérieure à 200 degrés, en se changeant en eau et en acide maléique anhydre. Cet acide se distingue de son isomère, l'acide maléique, par sa faible solubilité dans l'eau; il exige, en effet, au moins 200 fois son poids d'eau pour se dissoudre; il forme dans la dissolution d'acétate de plomb un précipité qui ne cristallise pas comme le maléate. Mais de tous les caractères qui servent à distinguer l'acide paramaléique de l'acide maléique, le plus sensible est, sans contredit, celui qu'il présente avec l'azotate d'argent. Cet acide forme, en effet, avec l'oxyde d'argent, un précipité tout aussi insoluble que le chlorure; l'acide maléique ne présente rien de semblable.

La composition de l'acide paramaléique est exprimée par la formule

$$C^8H^4O^8.$$

Les acides *fumarique* et *bolétique,* extraits de la fumeterre et des champignons, présentent l'identité la plus complète avec l'acide paramaléique.

De même que l'acide malique se change, sous l'influence de la chaleur, en acide maléique ou en acide paramaléique, de même certains malates peuvent se transformer en maléates ou paramaléates, sous l'influence d'une température convenablement ménagée.

ACIDE TARTRIQUE.

§ 1326. Le dépôt cristallin qui se forme dans les vins et qu'on désigne sous le nom de *tartre*, renferme en combinaison avec la potasse un acide particulier auquel on donne le nom d'*acide tartrique*. Cet acide, très-répandu dans le règne végétal, se rencontre, soit libre, soit en combinaison avec la chaux, dans les tamarins, les baies de sorbier non mûres, les topinambours, les mûres, les cornichons, etc. C'est principalement de la crème de tartre ou tartre purifié qu'on le retire à l'aide d'une méthode fort simple. A cet effet, on verse par petites portions, dans une dissolution bouillante de crème de tartre, de la craie réduite en poudre fine. On obtient de la sorte un tartrate de chaux insoluble et un tartrate neutre de potasse soluble. On jette le tout sur un filtre, puis on verse dans la liqueur filtrée une dissolution d'un sel de chaux, de chlorure de calcium par exemple; on donne ainsi naissance à une nouvelle quantité de tartrate de chaux qu'on ajoute à la précédente. Le précipité calcaire, ayant été lavé pendant un temps suffisant, est traité par une dose convenable d'acide sulfurique : on obtient de la sorte du sulfate de chaux peu soluble et de l'acide tartrique qui l'est beaucoup; la liqueur séparée du dépôt, étant concentrée, puis abandonnée dans une étuve, laisse bientôt déposer des cristaux d'acide tartrique. La présence d'un léger excès d'acide sulfurique favorise la cristallisation.

§ 1327. Ainsi préparé, l'acide tartrique cristallise en prismes incolores, d'une densité de 1,75. Les cristaux ne s'altèrent point à l'air et sont anhydres. Très-solubles dans l'eau et dans l'alcool, ils sont complétement insolubles dans l'éther.

La solution d'acide tartrique dévie à droite le plan de polarisation. Cette solution précipite en blanc les eaux de chaux, de baryte et de strontiane, ainsi que l'acétate de plomb; mais elle ne produit aucun trouble dans les dissolutions de chlorures de barium, de strontium et de calcium. Versé en excès dans la dissolution

d'un sel de potasse, la solution d'acide tartrique occasionne un précipité grenu, cristallin, qui se forme surtout par l'agitation; on met à profit cette propriété dans l'analyse chimique pour distinguer la potasse de la soude.

Soumis à l'action de la chaleur, l'acide tartrique fond vers 180 degrés et se transforme en un produit isomère, l'acide métatartrique. En continuant l'action de la chaleur, l'acide tartrique perd graduellement de l'eau et se transforme en de nouveaux produits dont la capacité de saturation serait, suivant M. Fremy, différente de celle de l'acide tartrique. En chauffant encore un peu plus, l'acide tartrique perd 2 molécules d'eau se transformant en acide tartrique anhydre. Enfin, sous l'influence d'une température plus élevée, l'acide tartrique éprouve une altération profonde et se change en deux nouveaux acides de composition plus simple, l'acide pyrotartrique et l'acide pyruvique, en perdant tout à la fois de l'acide carbonique et de l'eau.

Calciné au contact de l'air, il se boursoufle, s'enflamme et brûle en répandant une odeur qui rappelle celle du caramel. Sous l'influence de corps oxydants, tels que l'oxyde puce de plomb, l'acide chromique, un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse ou d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, l'acide tartrique donne une quantité notable d'acide formique.

L'hydrate de potasse, à la température de 200 degrés, convertit l'acide tartrique en un mélange d'acétate et d'oxalate de potasse, résultat facile à comprendre au moyen de l'équation

$$C^8H^4O^{10},\ 2HO = C^4H^4O^4 + C^4H^2O^8.$$

L'acide azotique fumant transforme par l'ébullition l'acide tartrique en acide nitrotartrique; prolonge-t-on l'action, on obtient un mélange d'acide oxalique et d'un autre acide qui ressemble beaucoup à l'acide malique.

La composition de l'acide tartrique libre est exprimée par la formule

$$C^8H^4O^{10},\ 2HO.$$

§ 1328. L'acide tartrique est un acide bibasique qui peut échanger 1 ou 2 de ses équivalents d'eau contre 1 ou 2 équivalents de base métallique. L'acide tartrique peut donc former avec les

bases deux genres de sels qui sont représentés par les formules suivantes :

$$C^8H^4O^{10}, (MO, HO),$$
$$C^8H^4O^{10}, 2MO.$$

On donne aux premiers le nom de *tartrates acides* ou *bitartrates;* on désigne les seconds sous le nom de *tartrates neutres.* Nous n'entrerons pas ici dans l'étude de ces différents sels, nous n'examinerons que les combinaisons formées par l'acide tartrique avec la potasse.

Le *tartrate neutre* se prépare en saturant le sel acide par du carbonate de potasse; il cristallise difficilement.

Il se présente sous la forme de prismes courts dont les faces ont peu d'éclat. Très-soluble dans l'eau, il l'est extrêmement peu dans l'alcool, même bouillant. Les cristaux sont hémièdres.

Le *bitartrate de potasse* se dépose souvent dans les vins à l'état de croûtes dures et épaisses qui constituent le tartre brut. En le soumettant à de nouvelles cristallisations, on l'obtient totalement incolore; il constitue alors la crème de tartre. Il se dissout dans 240 parties d'eau à 10 degrés et dans 15 parties seulement d'eau bouillante. Il est insoluble dans l'alcool et se dissout facilement dans les acides minéraux concentrés. Ses cristaux sont hémièdres.

Le bitartrate de potasse dissout une grande quantité d'oxyde d'antimoine; la dissolution abandonne par l'évaporation des cristaux octaédriques d'*émétique*.

Soumis à la calcination, le bitartrate de potasse dégage une vapeur acide et piquante, et laisse un résidu de carbonate de potasse et de charbon, que les anciens chimistes désignaient sous le nom de *flux noir*. Le bitartrate de potasse est fréquemment employé par les teinturiers pour le mordançage des laines.

§ 1329. L'acide tartrique et ses sels forment des cristaux hémièdres qui agissent énergiquement sur la lumière polarisée. On connaît, relativement à cette action sur le plan de polarisation, deux modifications particulières qui diffèrent par le caractère hémiédrique et le sens du pouvoir rotatoire; M. Pasteur, à qui l'on doit ces curieuses observations, les désigne sous les noms d'*acide tartrique droit,* et d'*acide tartrique gauche*.

Ces deux modifications présentent entre elles les ressemblances

les plus considérables : mêmes apparences, même solubilité, même densité, identité de formes cristallines dans toutes leurs parties respectives : seulement celles-ci ne sont pas superposables, la forme cristalline de l'un étant la forme symétrique de l'autre. L'une dévie le plan de polarisation à droite, tandis que l'autre le dévie à gauche de la même quantité.

Ces deux acides, entièrement identiques en ce qui touche l'hémiédrie et le pouvoir rotatoire, lorsqu'ils sont unis à des combinaisons inactives sur la lumière polarisée, cessent de l'être en présence de substances ayant une action quelconque sur le plan de polarisation. Les combinaisons correspondantes n'ont plus alors ni la même composition, ni la même solubilité, de plus elles se comportent d'une manière toute différente sous l'influence de températures élevées.

Lorsqu'on sature des poids égaux d'acide paratartrique par de la soude et de l'ammoniaque, et qu'on mêle les liqueurs neutres, on obtient par l'évaporation un très-beau sel qui souvent acquiert des proportions assez considérables. En examinant attentivement les cristaux qui se déposent, on reconnaît qu'ils sont de deux sortes : les uns hémièdres à gauche, les autres hémièdres à droite, et exactement en même poids. La solution des cristaux hémièdres à droite dévie à droite le plan de polarisation, et les cristaux hémièdres à gauche le dévient dans le sens inverse exactement de la même quantité.

Pour séparer ces cristaux, il faut examiner successivement chacun d'eux et mettre ensemble tous ceux dont les facettes hémiédriques présentent la même orientation.

Pour extraire de chacun de ces sels l'acide correspondant, on traite leur solution par de l'azotate de plomb. Le précipité, d'abord gélatineux, ne tarde pas à devenir cristallin, surtout à chaud.

Si l'on traite ensuite ces sels de plomb par de l'acide sulfurique faible à une douce température, on obtient les acides droit et gauche sous la forme de cristaux limpides, volumineux et d'une très-grande netteté. Examinés superficiellement, ces deux acides paraissent identiques. Angles des faces, aspect physique, solubilité, poids spécifique, composition, tout se ressemble : ils ne diffèrent en réalité qu'en ce que la forme cristalline de l'un est la forme symétrique de l'autre.

ACIDE TARTRIQUE ANHYDRE.

§ 1330. L'acide tartrique anhydre s'obtient, suivant M. Fremy, en chauffant 15 à 20 grammes au plus d'acide tartrique en poudre dans une petite capsule à l'aide de quelques charbons. La matière commence par fondre, et se convertit bientôt en une masse blanche, boursouflée. On la lave à l'eau froide, on l'exprime entre des doubles de papier buvard, puis on la dessèche dans le vide.

Cette substance est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Abandonné pendant quelque temps au contact de l'eau, l'acide tartrique anhydre s'unit lentement à ce liquide, et finit par se convertir en acide tartrique ordinaire; cette transformation est beaucoup plus rapide à la température de l'ébullition.

La composition de l'acide tartrique anhydre est exprimée par la formule

$$C^8H^4O^{10}.$$

ACIDE PYROTARTRIQUE.

§ 1331. Lorsqu'on soumet l'acide tartrique à la distillation au bain d'huile, on observe un dégagement d'acide carbonique, en même temps qu'il se condense dans le récipient de l'eau et des acides, dont la nature varie avec la température à laquelle on expose l'acide. Le produit principal de la distillation de l'acide tartrique est de l'acide pyruvique, l'acide pyrotartrique ne s'y rencontre qu'en quantité très-faible; celui-ci se forme, au contraire, en abondance par la distillation du tartre.

A cet effet, on remplit de tartre, jusqu'au deux tiers, une cornue de verre au col de laquelle on adapte un récipient bitubulé; on chauffe d'abord lentement, puis graduellement on active la distillation. Il se dégage d'abord de l'eau, de l'acide acétique et des carbures d'hydrogène; bientôt après il se condense dans le récipient un liquide brun, acide, accompagné d'une huile de même couleur. On continue la distillation tant qu'il se dégage du liquide. Aussitôt que celui-ci cesse de paraître, on évapore la liqueur aqueuse au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse, puis on l'abandonne à elle-même. Au bout de quelque temps, il se dépose de l'acide pyrotartrique en grains cristallins de couleur brune, qu'on purifie par plusieurs cristallisations.

§ 1332. A l'état de pureté, l'acide pyrotartrique se présente sous la forme de prismes obliques à base rhombe, tronqués sur les arêtes latérales; il se dissout en grande quantité dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il fond à 10 degrés, bout vers 190 degrés, et se volatilise en se transformant partiellement en acide anhydre.

Une dissolution, même concentrée, de cet acide ne trouble ni les dissolutions de chaux, de baryte et de strontiane, ni les dissolutions d'acétate neutre et d'azotate de plomb.

La composition de l'acide pyrotartrique est représentée par la formule

$$C^{10}H^{6}O^{6},\ 2HO.$$

Sa formation au moyen de l'acide tartrique s'explique à l'aide de l'équation

$$2(C^{8}H^{4}O^{10},\ 2HO) = C^{10}H^{6}O^{6},\ 2HO + 6CO^{2} + 4HO.$$

ACIDE PYRUVIQUE.

§ 1333. Cet acide s'obtient en soumettant l'acide tartrique à la distillation au bain d'huile et ayant soin de ne pas dépasser la température de 215 à 220 degrés. On recueille dans le récipient adapté à la cornue un liquide dont l'odeur, analogue à celle du vinaigre, est légèrement empyreumatique. Ce liquide, de couleur jaune, possède une saveur acide et brûlante et la consistance de l'acide sulfurique. Pour en retirer l'acide pyruvique, on le sature par du carbonate de plomb récemment précipité. Celui-ci se dissout d'abord sans résidu, mais bientôt la liqueur se trouble et laisse déposer de petits cristaux grenus qui finissent par la remplir entièrement. On continue l'addition du carbonate jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique, et l'on abandonne la masse pendant vingt-quatre heures dans un lieu froid; on jette alors le précipité sur un filtre, et on le lave avec une petite quantité d'eau froide dans laquelle il se dissout en faible proportion. L'eau mère étant évaporée dans le vide ou sur de l'acide sulfurique, laisse un résidu incolore, d'apparence gommeuse, de pyruvate de plomb. Ce dernier étant décomposé par l'acide sulfhydrique, donne de l'acide pyruvique pur par l'évaporation.

§ 1334. L'acide pyruvique pur est un liquide sirupeux, incris-

tallisable, sans odeur à froid, présentant une odeur acide et piquante à chaud. Sa saveur âcre et acide laisse un arrière-goût d'amertume. L'eau, l'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions.

La composition de l'acide pyruvique est représentée par la formule

$$C^{12}H^{6}O^{10},\ 2HO.$$

Sa formation au moyen de l'acide tartrique peut s'expliquer par l'équation

$$2(C^{8}H^{4}O^{10},\ 2HO) = C^{12}H^{6}O^{10},\ 2HO + 4CO^{2} + 4HO.$$

ACIDE PARATARTRIQUE OU RACÉMIQUE.

§ 1335. Ce composé, découvert par M. Kestner, se rencontre en petite quantité dans les tartres bruts d'Autriche, de Hongrie, et principalement dans ceux d'Italie.

Cet acide, qui présente la même composition que l'acide tartrique, et qui forme des sels de composition parfaitement identique à celle des tartrates, se présente sous la forme de gros cristaux parfaitement limpides. Il diffère de l'acide tartrique par la solubilité; c'est ainsi qu'un même poids d'acide paratartrique exige plus d'eau et d'alcool que l'acide tartrique pour se dissoudre. Il cristallise avec 2 équivalents d'eau, qu'il perd à 100 degrés, tandis que l'acide tartrique se sépare de sa dissolution sous la forme de cristaux complétement anhydres. La solution de l'acide paratartrique précipite les dissolutions d'azotate de chaux, de sulfate de chaux et de chlorure de calcium; l'acide tartrique ne précipite aucune de ces dissolutions.

Sous l'influence de la chaleur, l'acide paratartrique se comporte exactement de la même manière que l'acide tartrique.

La solution de l'acide paratartrique, contrairement à celle de l'acide tartrique, n'exerce aucune action sur la lumière polarisée. Enfin la forme cristalline de l'acide paratartrique est essentiellement différente de celle de l'acide tartrique.

L'acide paratartrique et ses sels ne présentent pas le caractère d'hémiédrie que nous offrent l'acide tartrique et les tartrates. On l'obtient par la combinaison directe de l'acide tartrique droit

avec l'acide tartrique gauche : on le dédouble de nouveau en ces deux acides en l'unissant tout à la fois à la soude et à l'ammoniaque, ou mieux à certains alcalis organiques, et plus particulièrement à la cinchonine.

Quant aux modifications chimiques de l'acide paratartrique, elles sont exactement les mêmes que celles de l'acide tartrique.

Lorsqu'on sème dans une liqueur renfermant du paratartrate d'ammoniaque très-pur quelques spores de *Penicillium glaucum*, celles-ci se développent, et à mesure que la plante grandit, l'acide tartrique droit disparaît suivant les observations de M. Pasteur, tandis que l'acide tartrique gauche reste parfaitement intact dans la liqueur, d'où il est facile de l'isoler.

La composition de l'acide paratartrique est représentée par la formule

$$C^8H^6O^{12}, 2HO.$$

ACIDE CITRIQUE.

§ 1336. L'acide citrique, découvert par Scheele, en 1784, dans le jus de citron, se rencontre à l'état libre dans les groseilles, les framboises, les cerises, les oranges, et dans les baies de beaucoup d'autres végétaux ; c'est ordinairement du jus de citron qu'on l'extrait. A cet effet, on exprime le suc de ces fruits, et on l'abandonne à lui-même jusqu'à ce qu'il éprouve un commencement de fermentation ; on le débarrasse ainsi de la matière mucilagineuse qu'il tient en suspension, et l'on obtient finalement un liquide clair. On sature ce dernier par de la craie, et l'on achève la saturation par de la chaux vive : on obtient de la sorte un sel calcaire insoluble, qu'on purifie par des lavages à l'eau ; on le décompose ensuite par une quantité convenable d'acide sulfurique qu'on a soin d'employer en léger excès ; on sépare enfin au moyen du filtre une dissolution d'acide citrique que l'on concentre par l'évaporation pour obtenir des cristaux.

On peut également retirer une grande quantité d'acide citrique des groseilles à maquereau ; il est avantageux pour cela de les cueillir avant leur maturité. On en exprime le suc que l'on fait fermenter comme précédemment et qu'on traite successivement par la chaux, puis par l'acide sulfurique.

Cent parties de groseilles fournissent ainsi 10 parties d'alcool d'une densité de 0,928 et 1 partie d'acide citrique cristallisé.

§ 1337. L'acide citrique cristallise en prismes rhomboïdaux ; sa saveur fortement acide est plus agréable que celle de l'acide tartrique : on le distingue facilement de ce dernier en ce qu'il ne précipite pas la potasse et qu'il ne forme de précipité dans l'eau de chaux que lorsqu'on fait bouillir la liqueur.

Il est très-soluble dans l'eau. Suivant qu'on le fait cristalliser à froid et par évaporation spontanée, ou par ébullition et refroidissement, il affecte des formes différentes. L'alcool le dissout en forte proportion, surtout à chaud. L'éther ne le dissout pas sensiblement.

Une dissolution d'acide citrique abandonnée pendant longtemps à l'air se couvre de moisissures. La dissolution d'acide tartrique présente les mêmes altérations lorsqu'on le place dans des conditions identiques.

Lorsqu'on chauffe l'acide citrique cristallisé dans une cornue, ce corps commence par éprouver la fusion aqueuse, il entre ensuite en ébullition et abandonne de l'eau sensiblement pure. Bientôt après il se manifeste des nuages blancs, ainsi qu'une odeur vive et spiritueuse, due à la présence de l'acétone; il se dégage en même temps une grande quantité d'oxyde de carbone. Si l'on arrête la décomposition à cette époque, on trouve dans la cornue un produit qui présente l'identité la plus parfaite avec un acide extrait de l'*Aconitum napellus,* auquel on a pour cette raison donné le nom d'*acide aconitique*. Si l'on élève davantage encore la température, on voit apparaître des vapeurs épaisses qui se condensent en stries huileuses sur les parois du récipient et se concrètent bientôt en une matière cristalline; cette seconde phase se caractérise par un dégagement d'acide carbonique. Il se forme, dans cette circonstance, un nouvel acide auquel on donne le nom d'*acide itaconique*. Ce dernier étant redistillé à plusieurs reprises, laisse dégager de l'eau ainsi qu'un liquide huileux, qui constitue l'acide *citraconique* anhydre.

L'acétone et l'oxyde de carbone, dont nous avons signalé la formation, ne se produisent qu'en quantité très-faible.

La formation de ces différents produits peut s'expliquer au moyen

des équations suivantes :

$$\underbrace{C^{12}H^{8}O^{14}}_{\text{Ac. citrique desséché.}} = 2\,HO + \underbrace{C^{12}H^{6}O^{12}}_{\text{Acide aconitique.}},$$

$$\underbrace{C^{12}H^{6}O^{12}}_{\text{Acide aconitique.}} = 2\,CO^{2} + \underbrace{C^{10}H^{6}O^{8}}_{\text{Ac. itaconique cristallisé.}},$$

$$\underbrace{C^{10}H^{6}O^{8}}_{\text{Acide itaconique.}} = 2\,HO + \underbrace{C^{10}H^{4}O^{6}}_{\text{Ac. citraconique anhydre.}}.$$

L'hydrate de potasse transforme l'acide citrique en un mélange d'oxalate et d'acétate de potasse sous l'influence d'une température de 200 degrés. Cette réaction s'explique au moyen de l'équation

$$C^{12}H^{8}O^{14} + 2\,HO = C^{4}H^{2}O^{8} + 2\,C^{4}H^{4}O^{4}.$$

Lorsqu'on chauffe légèrement un mélange d'acide sulfurique au maximum de concentration et d'acide citrique desséché, de l'oxyde de carbone pur se dégage. Chauffe-t-on plus fortement, il se dégage de l'acide carbonique, en même temps qu'on perçoit une odeur sirupeuse. Étend-on d'eau la liqueur acide, puis la sature-t-on par un carbonate alcalin, il se sépare une matière brune d'apparence résineuse, tandis que l'eau retient en dissolution un acide particulier. Lorsqu'on chauffe l'acide citrique avec de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse ou du bichromate de potasse, on obtient de l'acide formique, ainsi qu'un abondant dégagement de gaz carbonique.

L'acide azotique étendu n'attaque pas à froid l'acide citrique; à la température de l'ébullition, il le transforme en acide oxalique, il se produit en même temps de l'acide acétique et de l'acide carbonique. Le chlore gazeux n'est absorbé que fort lentement par une dissolution concentrée d'acide citrique. Si l'on opère à la radiation solaire, l'absorption est beaucoup plus rapide. Dans cette circonstance, il ne se dégage pas d'acide carbonique, et l'on obtient une huile pesante douée d'une saveur douceâtre et brûlante et d'une odeur fort irritante, qui est complétement dépourvue de

couleur après la rectification. Agitée avec de l'eau et refroidie, cette huile se prend en une masse de cristaux.

L'action du chlore sur le citrate de soude fournit des résultats différents; on obtient une huile complexe qui renferme une grande quantité de chloroforme. Le brome donne naissance à des résultats analogues.

L'acide citrique est employé comme rongeur dans les fabriques de toiles peintes. On s'en sert pour précipiter la carthamine, belle matière colorante rose contenue dans les fleurs du carthame. Les pharmaciens l'emploient pour la préparation des sirops et des limonades. Enfin, mélangé en petite proportion avec du sucre et des matières aromatiques, il sert à faire des limonades sèches.

La composition de l'acide citrique anhydre est représentée par la formule

$$C^{12}H^5O^{11};$$

celle de l'acide desséché, par

$$C^{12}H^8O^{16} = C^{12}H^5O^{11},\ 3HO.$$

Enfin, la formule de l'acide cristallisé est

$$C^{12}H^{10}O^{14} = C^{12}H^5O^{11},\ 3HO + 2HO.$$

Chauffé à une température inférieure à 100 degrés, l'acide citrique perd 2 équivalents d'eau, on ne saurait lui faire perdre les autres sans en opérer la destruction.

L'acide citrique est un acide tribasique, susceptible de former trois séries de sels, dont la composition peut être représentée d'une manière générale par les formules suivantes:

$$C^{12}H^5O^{11},\ (MO + 2HO),$$
$$C^{12}H^5O^{11},\ (2MO + HO),$$
$$C^{12}H^5O^{11},\ 3MO.$$

Les citrates alcalins sont très-solubles dans l'eau; il en est de même de ceux de magnésie, de zinc, de fer, de cobalt, de nickel, etc. Les citrates neutres de baryte, de strontiane et de chaux y sont au contraire très-peu solubles.

ACIDE ACONITIQUE.

§ 1338. Cet acide, trouvé dans plusieurs aconits à l'état de sel de chaux, se rencontre également dans certaines espèces de prêles, ce qui lui fit donner le nom d'*acide équisétique*. Ces deux acides, identiques entre eux, le sont également avec l'acide qui se produit dans la décomposition de l'acide citrique par la chaleur. Comme ce mode de préparation est plus facile et qu'il fournit une plus grande quantité de produits, c'est toujours à lui qu'on a recours toutes les fois qu'on veut le préparer en quantités un peu considérables.

L'acide aconitique se présente sous la forme de croûtes mamelonnées, dont il est impossible de déterminer la forme. L'eau, l'alcool et l'éther le dissolvent en forte proportion.

Lorsqu'on le chauffe, il prend une couleur ambrée, fond et bout vers 160 degrés. Il se décompose alors en acide carbonique et en acide itaconique qui distille, et qu'on peut facilement condenser dans un récipient refroidi. Ces caractères distinguent nettement l'acide aconitique des acides fumarique et maléique, qui présentent la même composition.

L'aconitate de chaux mis en suspension dans l'eau avec du fromage pourri se transforme, surtout aux températures de l'été, en acide succinique.

La composition de l'acide aconitique est exprimée par la formule

$$C^{12}H^6O^{12} = C^{12}H^3O^9,\ 3\,HO.$$

C'est un acide tribasique, comme l'acide citrique, et susceptible de former comme lui trois séries de sels, dont la composition générale est exprimée par les formules

$$C^{12}H^3O^9,\ (MO + 2\,HO),$$
$$C^{12}H^3O^9,\ (2\,MO + HO),$$
$$C^{12}H^3O^9,\ 3\,MO.$$

ACIDE ITACONIQUE.

§ 1339. Ce composé se prépare, ainsi que nous l'avons vu précédemment, en soumettant à la distillation l'acide aconitique. Le produit distillé se solidifie par le refroidissement; on exprime les

cristaux entre des doubles de papier buvard, on les redissout dans la plus petite quantité d'eau possible, et on abandonne la liqueur à l'évaporation.

Ainsi purifié, l'acide itaconique se présente sous la forme d'octaèdres rhomboïdaux. Sa forme primitive est le prisme droit rhomboïdal. Il est inodore et possède une saveur fortement acide. Il exige 17 parties d'eau pour se dissoudre à 10 degrés, 12 seulement à 20 degrés, et une quantité beaucoup moindre à la température de l'ébullition. Il est très-soluble dans l'alcool, l'éther le dissout assez bien.

Soumis à la distillation, il se décompose en eau et en acide citraconique anhydre.

La composition de l'acide itaconique est représentée par la formule

$$C^{10}H^{6}O^{8} = C^{10}H^{4}O^{6}, 2HO.$$

C'est un acide bibasique, capable de former deux séries de sels représentées par les formules

$$C^{12}H^{4}O^{6}, (MO + HO),$$
$$C^{10}H^{4}O^{6}, 2MO.$$

ACIDE CITRACONIQUE.

§ 1340. Ce composé s'obtient en prenant l'acide citraconique anhydre, obtenu précédemment dans la distillation de l'acide itaconique, et le faisant digérer avec de l'eau, ou en l'abandonnant pendant longtemps au contact de l'air humide. Sous cette forme, il cristallise en prismes à quatre pans, tronqués sur les arêtes et terminés par une face unique. Il se dissout facilement dans l'eau, l'alcool et l'éther. La distillation le sépare de nouveau en acide citraconique anhydre et en eau.

L'acide nitrique fumant réagit vivement sur l'acide citraconique. Il se produit une réaction très-vive accompagnée d'un dégagement tumultueux de gaz. Il se forme, dans cette circonstance, une huile pesante qui se concrète en une masse cristalline jaunâtre que l'alcool dédouble en deux produits cristallisables, doués de solubilités différentes.

Si l'on remplace l'acide azotique fumant par de l'acide azotique étendu, l'action est beaucoup plus calme; l'acide citraconique se

transforme alors en un acide isomère auquel on a donné le nom d'*acide mésaconique;* ce dernier se présente sous la forme de fines aiguilles peu solubles dans l'eau froide, qui se subliment sans altération.

Lorsqu'on chauffe doucement l'acide citraconique avec de l'acide sulfurique au maximum de concentration, il se dégage de l'oxyde de carbone pur; élève-t-on davantage la température, la masse noircit, et l'on voit apparaître de l'acide sulfureux. Si l'on arrête alors la réaction, qu'on étende la liqueur d'eau, puis qu'on sature par du carbonate de plomb, on obtient un sel à réaction acide, d'une saveur astringente et nauséabonde, qui se dépose par l'évaporation sous la forme d'une poudre cristalline, insoluble dans l'alcool, mais très-soluble dans l'acide azotique.

Lorsqu'on mêle du perchlorure de phosphore avec de l'acide citraconique anhydre, il se produit une vive effervescence. Si l'on soumet ce mélange à la distillation, il se condense dans le récipient un liquide qui contient du chloroxyde de phosphore et du *chlorure pyrocitrique.* On sépare ce dernier par la rectification, en mettant à part le produit qui distille entre 175 et 180 degrés.

C'est un liquide incolore, limpide, qui se transforme au contact de l'air en acide chlorhydrique et en acide citraconique hydraté.

La composition de l'acide citraconique est exprimée par la formule

$$C^{10}H^{6}O^{8} = C^{10}H^{4}O^{6}, 2HO.$$

Cet acide présente l'isomérie la plus parfaite avec l'acide itaconique.

ACIDE MÉSACONIQUE.

§ 1341. Ce composé s'obtient en maintenant pendant une demi-heure environ à une température voisine de l'ébullition une dissolution étendue d'acide citraconique avec le sixième de son volume d'acide azotique ordinaire. La réaction, qui est fort calme, se manifeste par le dégagement de petites bulles gazeuses. La liqueur abandonnée au refroidissement laisse déposer de petites masses cristallines d'apparence porcelanique, dont la proportion augmente par l'évaporation des eaux mères.

Purifié, cet acide se présente sous la forme de fines aiguilles

réunies en masses feutrées. Peu soluble dans l'eau froide, il se dissout abondamment dans l'eau bouillante.

L'alcool et l'éther le dissolvent également. Il fond à 208 degrés en un liquide limpide qui se prend en une masse cristalline par le refroidissement. Il distille sans altération et se sublime déjà avant de fondre.

Isomère des acides itaconique et citraconique, l'acide mésaconique est représenté par une formule identique

$$C^{10}H^{6}O^{8} = C^{10}H^{4}O^{6}, 2HO.$$

ACIDE MUCIQUE.

§ 1342. L'acide mucique, dont on doit la découverte à Scheele, s'obtient par l'action réciproque de l'acide azotique et du lactose, de la dulcose et des matières gommeuses.

Le moyen le plus commode d'obtenir l'acide mucique consiste à chauffer 1 partie de lactose avec 4 à 5 parties d'acide azotique du commerce étendu de son poids d'eau. Dès que l'effervescence a cessé, on retire du feu le vase dans lequel s'opère la réaction, et bientôt l'acide mucique se dépose par le refroidissement. Dans le cas où la transformation du lactose ne serait pas complète, on reprendrait le produit par une dissolution de potasse qui dissoudrait l'acide mucique seul; on le précipiterait ensuite de cette solution au moyen de l'acide chlorhydrique. Dans cette opération, il se forme, suivant M. Liebig, une certaine proportion d'acide tartrique qu'on rencontre dans les eaux mères et dont on peut le retirer en les traitant par une quantité de potasse insuffisante pour produire la neutralisation.

§ 1343. A l'état de pureté, l'acide mucique est une poudre blanche cristalline, croquant sous la dent et douée d'une saveur faiblement acide. Il est très-peu soluble dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'eau bouillante, complétement insoluble dans l'alcool.

Lorsqu'on le fait bouillir pendant longtemps avec de l'eau, qu'on évapore le liquide et qu'on reprend le résidu par de l'alcool, on obtient par l'évaporation de ce dernier un acide isomérique, observé par MM. Laurent et Malaguti. Ce produit, qui cristallise en feuillets rectangulaires très-bien définis, a reçu le nom d'*acide*

paramucique. Ses cristaux étant desséchés se transforment dans la modification insoluble. Du reste, ces deux variétés jouissent exactement des mêmes propriétés chimiques et donnent des produits identiques dans leur contact avec les réactifs.

L'acide sulfurique concentré dissout l'acide mucique en se colorant en rouge; le mélange brunit par la chaleur et renferme alors un acide copulé dont on ignore la composition.

Soumis à la distillation sèche, l'acide mucique ou son isomère se décomposent en acide carbonique, eau et en un acide volatil de composition plus simple, auquel on a donné le nom d'*acide pyromucique*. C'est ce qu'établit très-nettement l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{12}H^{10}O^{16}}_{\text{Acide mucique.}} = 6HO + 2CO^2 + \underbrace{C^{10}H^4O^6}_{\text{Acide pyromucique.}}$$

Fondu avec de l'hydrate de potasse, l'acide mucique se dédouble en acides acétique et oxalique, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$C^{12}H^{10}O^{16} = C^4H^2O^8 + 2C^4H^4O^4.$$

L'acide mucique forme avec les bases des sels très-nombreux que nous n'examinerons pas ici. Il donne également, par sa réaction sur l'esprit-de-bois et sur l'alcool, naissance à des éthers acides et neutres.

La composition de cet acide est exprimée par la formule

$$C^{12}H^{10}O^{16} = C^{12}H^8O^{14},\ 2HO.$$

C'est un acide bibasique formant deux séries de sels représentés par les formules

$$C^{12}H^8O^{14},\ (MO,\ HO),$$
$$C^{12}H^8O^{14},\ 2MO.$$

ACIDE PYROMUCIQUE.

§ 1344. Nous avons vu précédemment que l'acide mucique, soumis à la distillation, fournit un acide pyrogéné. Ce composé, qui présente une couleur brunâtre à l'état brut, peut être facilement purifié par la compression entre des doubles de papier buvard et par une nouvelle sublimation.

Ainsi purifié, l'acide pyromucique se présente sous la forme de

lames allongées, incolores et brillantes, qui fondent à 130 degrés et se volatilisent sans décomposition. Il exige 28 parties d'eau pour se dissoudre à 15 degrés, et 4 seulement à la température de l'ébullition. L'alcool le dissout plus facilement que l'eau.

Ce produit, isomère avec l'acide pyroméconique et l'acide citraconique anhydre, se distingue de ce dernier, qui est liquide à la température ordinaire, et de l'acide pyroméconique, en ce que, tandis que ce dernier fait naître, dans les sels de peroxyde de fer, une coloration rouge, l'acide pyromucique y produit une coloration d'un vert sale.

La composition de l'acide pyromucique est exprimée par la formule

$$C^{10}H^{4}O^{6}.$$

Cet acide forme avec les bases des sels cristallisables; par son action sur l'alcool et l'esprit-de-bois, il donne naissance à des éthers, qui cristallisent avec la plus grande facilité.

C'est un acide monobasique dont les sels sont représentés par la formule générale

$$C^{10}H^{3}O^{5}, MO.$$

ACIDE MÉCONIQUE.

§ 1345. Cet acide, découvert par Sertuerner dans l'opium, s'extrait de cette substance en l'épuisant par l'eau tiède, saturant par du carbonate de chaux l'acide libre qui y est contenu et évaporant la liqueur en consistance de sirop. On ajoute à ce liquide visqueux une solution concentrée de chlorure de calcium; on fait bouillir quelques minutes et on laisse refroidir. Le méconate de chaux se sépare d'une manière complète si la liqueur est suffisamment concentrée. En traitant ce méconate de chaux par une quantité convenable d'acide chlorhydrique ordinaire, on en sépare l'acide, qui se dépose sous forme de cristaux par le refroidissement. On le purifie en le transformant en un sel ammoniacal qu'on décolore à l'aide du charbon animal, et qu'on décompose ensuite par l'acide chlorhydrique.

Jusqu'à présent on n'a rencontré l'acide méconique que dans l'opium, et encore est-il certaines variétés qui n'en renferment que des traces.

§ 1346. A l'état de pureté, l'acide méconique se présente tantôt sous la forme de paillettes nacrées douces au toucher, tantôt sous la forme de prismes droits rhomboïdaux. Peu soluble dans l'eau froide, il se dissout facilement dans l'eau bouillante. L'éther rectifié le dissout également bien. Lorsqu'on maintient longtemps sa solution aqueuse en ébullition, elle se décompose en se colorant; de l'acide carbonique se dégage, et l'on obtient un nouvel acide auquel on donne le nom d'*acide coménique,* dont la formation s'explique au moyen de l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{14}H^{4}O^{14}}_{\text{Ac. méconique.}} = 2CO^{2} + \underbrace{C^{12}H^{4}O^{10}}_{\text{Ac. coménique.}}.$$

Remplace-t-on l'eau pure par de l'eau aiguisée d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique, la décomposition se trouve singulièrement accélérée.

L'acice méconique solide éprouve cette même décomposition à la température de 200 degrés. A 260 degrés, l'acide coménique se dédouble à son tour en acide carbonique et en un nouvel acide, qu'on désigne sous le nom d'*acide pyroméconique*. Cette réaction peut s'exprimer au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^{14}H^{4}O^{14}}_{\substack{\text{Acide}\\ \text{méconique.}}} = 4CO^{2} + \underbrace{C^{10}H^{4}O^{6}}_{\substack{\text{Acide}\\ \text{pyroméconique.}}}.$$

L'acide azotique attaque vivement l'acide méconique et donne de l'acide oxalique ainsi que de l'acide cyanhydrique.

La potasse solide le dédouble en oxalate et carbonate.

On peut reconnaître les plus faibles quantités d'acide méconique au moyen de la coloration rouge de sang que les sels de peroxyde de fer communiquent à cet acide.

La composition de l'acide méconique est exprimée par la formule

$$C^{14}H^{4}O^{14}.$$

C'est un acide tribasique, susceptible de former, à la manière de l'acide citrique, trois séries de sels représentés par les formules

$$C^{14}HO^{11}, (MO + 2HO),$$
$$C^{14}HO^{11}, (2MO + HO),$$
$$C^{14}HO^{11}, (3MO).$$

ACIDE COMÉNIQUE.

§ 1347. Cet acide, obtenu dans les conditions que nous venons d'énoncer plus haut, se présente sous la forme de petits grains ou de mamelons excessivement durs. Ces cristaux sont anhydres, peu solubles dans l'eau, et moins encore dans l'alcool. Soumis à la distillation sèche, ils se dédoublent en acide carbonique et acide pyroméconique.

L'acide azotique, même étendu, l'attaque vivement en produisant de l'acide carbonique, de l'acide oxalique et de l'acide cyanhydrique. Le chlore et le brome attaquent l'acide coménique et donnent naissance à des produits dérivés par substitution.

La composition de l'acide coménique est exprimée par la formule

$$C^{12}H^{4}O^{10}.$$

C'est un acide bibasique susceptible de former deux séries de sels représentés par les formules

$$C^{12}H^{2}O^{8}, (MO + HO),$$
$$C^{12}H^{2}O^{8}, 2HO.$$

ACIDE PYROMÉCONIQUE.

§ 1348. Ce produit, qui prend naissance dans la distillation de l'acide méconique, s'obtient dans un état de pureté parfaite en exprimant le produit brut entre des doubles de papier buvard et le sublimant à une douce chaleur; on peut également le purifier en le dissolvant à chaud, soit dans l'eau, soit dans l'alcool, et abandonnant la liqueur au refroidissement.

L'acide pyroméconique est incolore. Il cristallise tantôt en aiguilles, tantôt en tables ou en octaèdres allongés. Sa saveur est à la fois acide et amère. Il fond vers 125 degrés et se sublime sans laisser de résidu. L'alcool et l'eau le dissolvent en forte proportion. Sa solution rougit à peine le tournesol, réduit les sels d'or à la température de l'ébullition, et colore en rouge les sels de peroxyde de fer. L'acide azotique attaque vivement l'acide pyroméconique en produisant de l'acide oxalique et de l'acide cyanhydrique. Le chlore agit énergiquement sur ce produit en donnant

naissance à de l'acide oxalique. Le brome le transforme en acide bromo-pyroméconique.

La composition de l'acide pyroméconique est exprimée par la formule

$$C^{10}H^4O^6.$$

Sa génération au moyen de l'acide méconique s'explique facilement à l'aide de l'équation

$$C^{14}H^4O^{14} = 4CO^2 + C^{10}H^4O^6.$$

C'est un acide monobasique, de même que l'acide pyromucique, avec lequel il est isomère. Il forme également avec les bases des sels isomères, mais il diffère entièrement de l'acide pyromucique en ce qu'il ne jouit pas comme ce dernier de la faculté de s'éthérifier.

La composition des pyroméconates est représentée par la formule

$$C^{10}H^3O^5, MO.$$

ACIDE QUINIQUE.

§ 1349. Cet acide se rencontre dans un grand nombre de quinquinas, combiné soit avec la chaux, soit avec la quinine ou la cinchonine. C'est du quinate de chaux qu'on l'extrait en traitant ce sel par l'acide oxalique. Il est préférable de précipiter le quinate de chaux par une dissolution d'acétate basique de plomb. On lave le précipité plombique, puis on le met en suspension dans l'eau, à travers laquelle on dirige un courant d'acide sulfhydrique. La dissolution filtrée, puis évaporée, soit à l'aide d'une douce chaleur, soit dans le vide, laisse déposer des cristaux jaunâtres qu'on purifie par de nouvelles cristallisations.

L'acide quinique cristallise en prismes rhomboïdaux obliques. Sa saveur est forte et franchement acide. Il fond à 155 degrés en un liquide limpide, qui se prend par le refroidissement en une masse amorphe et transparente. Il se dissout facilement dans l'eau froide, et mieux encore dans l'eau bouillante. Il est à peine soluble dans l'alcool anhydre, et se dissout assez bien dans l'alcool ordinaire.

Lorsqu'on soumet l'acide quinique à la distillation sèche, il donne des produits très-complexes : il laisse dégager, en effet, de

l'eau, de la benzine, de l'acide benzoïque, du phénol, de l'hydrure de salicyle et de l'hydroquinone; il reste un résidu charbonneux. Soumis à l'action de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse, l'acide quinique se convertit, en perdant du charbon et de l'hydrogène sous forme d'acide carbonique et d'eau, en un produit volatil auquel on a donné le nom de *quinone*. Pour obtenir ce produit en quantités un peu considérables, on chauffe légèrement, dans une grande cornue, 100 grammes d'acide quinique, 400 grammes de peroxyde de manganèse, et 100 grammes d'acide sulfurique préalablement étendu de la moitié de son poids d'eau. Il se fait un grand boursouflement dès la première impression de la chaleur, et l'on recueille, dans le récipient qu'on a soin de refroidir, un mélange d'acide formique et de quinone. Cette dernière substance cristallise en belles paillettes jaune d'or.

En ajoutant au mélange précédent du sel marin, on obtient des produits chlorés dérivés de la quinone.

La composition de l'acide quinique est exprimée par la formule

$$C^{28}H^{22}O^{22} = C^{28}H^{20}O^{20},\ 2HO.$$

C'est un acide bibasique, susceptible de former, à la manière des acides précédents, deux séries de sels, représentés par les formules

$$C^{28}H^{20}O^{20},\ (MO,\ HO),$$
$$C^{28}H^{20}O^{20},\ 2MO.$$

QUINONE.

§ 1350. Ce composé s'obtient en chauffant soit l'acide quinique libre, soit un quinate avec 1 partie d'acide sulfurique concentré, étendu de la moitié de son poids d'eau et 4 parties de peroxyde de manganèse. La masse se boursoufle, et bientôt il se dégage d'épaisses vapeurs, qui se déposent dans le récipient sous la forme d'aiguilles jaunes. On la purifie par des compressions entre des doubles de papier buvard et la sublimation.

La formation de ce produit s'explique au moyen de l'équation

$$C^{28}H^{22}O^{22} + O^{8} = 2C^{12}H^{4}O^{4} + 4CO^{2} + 14HO.$$

Ce corps fond à la température de l'eau bouillante en un liquide

jaune, pesant, qui se précipite au fond de l'eau. Il répand une odeur irritante, qui rappelle celle de l'iode et excite le larmoiement.

Le chlore sec le convertit en quinone trichloré, dont la composition est exprimée par la formule

$$C^{12}HCl^{3}O^{4}.$$

Un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique le transforme en quinone perchlorée, dont la composition est exprimée par la formule

$$C^{12}Cl^{4}O^{4}.$$

Ce produit, qu'on désigne encore sous le nom de *chloranile,* se produit par l'action d'un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse sur un grand nombre de matières organiques.

Une dissolution de quinone, à laquelle on ajoute de l'ammoniaque ou de la potasse caustique, se colore en brun et laisse par l'évaporation une masse noire, qui se redissout dans l'eau bouillante.

Les substances réductrices, telles que le gaz sulfureux, convertissent la quinone d'abord en une substance cristallisée, présentant une belle couleur verte, et finalement en hydroquinone incolore. L'acide sulfhydrique qu'on fait arriver dans une dissolution de quinone la colore en rouge, bientôt celle-ci se trouble et laisse déposer un corps floconneux, qui se dessèche en une masse légère, couleur vert-olive, exhalant une odeur de mercaptan; l'eau retient en dissolution une autre combinaison sulfurée.

L'acide iodhydrique se décompose en présence d'une dissolution de quinone; de l'iode se sépare, et l'on obtient de l'hydroquinone incolore.

La composition de la quinone est exprimée par la formule

$$C^{12}H^{4}O^{4}.$$

HYDROQUINONE.

§ 1351. Ce composé forme le produit principal de la distillation sèche de l'acide quinique. On l'obtient également, ainsi que nous l'avons dit plus haut, par l'action des corps réducteurs sur la quinone. Sa formation par la distillation de l'acide quinique peut

s'exprimer à l'aide de l'équation

$$C^{28}H^{22}O^{22} = C^{12}H^{6}O^{4} + C^{14}H^{6}O^{4} + 2CO^{2} + 10HO.$$

Le phénol et la benzine sont des produits secondaires résultant de la décomposition ultérieure de l'hydrure de salicyle et de l'acide benzoïque.

A l'état de pureté, l'hydroquinone cristallise en prismes hexagones à faces terminales obliques, incolores, très-solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle est inodore, et possède une saveur douceâtre. Elle est très-fusible et cristallise, par le refroidissement, en lames brillantes qui ressemblent à l'acide benzoïque.

L'hydroquinone se comporte d'une manière fort remarquable avec les substances qui abandonnent de l'oxygène. Lorsqu'on mélange sa dissolution avec du sesquichlorure de fer, elle prend une teinte rouge-brun et se remplit bientôt de belles aiguilles vertes douées d'un éclat métallique. Le chlore, l'acide azotique, l'acide hypochloreux, se comportent d'une manière analogue. Les cristaux verts sont une combinaison définie de quinone et d'hydroquinone, à proportions définies, dont la composition est exprimée par la formule

$$C^{24}H^{10}O^{8} = C^{12}H^{4}O^{4},\ C^{12}H^{6}O^{4}.$$

C'est l'un des composés les plus beaux de la chimie organique; il forme des cristaux verts, minces et allongés, dont on ne peut comparer l'éclat qu'à celui des plumes de colibri ou des élytres de certains coléoptères.

La composition de l'hydroquinone peut s'exprimer au moyen de la formule

$$C^{12}H^{6}O^{6}.$$

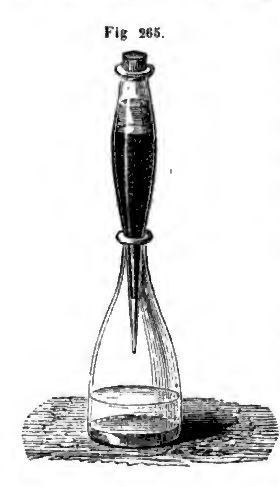
ACIDE TANNIQUE, OU TANNIN.

§ 1352. On désigne sous ce nom des substances astringentes très-diverses, jouissant de la propriété de précipiter la gélatine et de former avec la peau animale une combinaison imputrescible. Ces produits jouissent, en outre, de la propriété de faire naître dans les sels de sesquioxyde de fer des précipités bleus-noirâtres, employés soit dans la teinture en noir, soit dans la préparation de l'encre. On rencontre principalement ces produits dans la noix de

galle, le café, le cachou, les quinquinas, dans l'écorce de chêne, de sapin, de poirier et de pommier, dans l'arbousier, la tormentille, etc.; nous ne nous occuperons ici que du tannin extrait de la noix de galle, et, pour le distinguer des autres variétés, nous le désignerons sous le nom d'*acide gallotannique*.

Nous ne décrirons pas ici les diverses méthodes employées pour la préparation de l'acide gallotannique, nous nous contenterons de faire connaître le procédé fort simple décrit par M. Pelouze, qui consiste à traiter la noix de galle dans l'appareil de déplacement imaginé par M. Robiquet. Celui-ci se compose d'une allonge en verre (*fig.* 265), munie d'un bouchon à sa partie supérieure, et qui par sa partie inférieure repose sur une carafe ordinaire. On introduit dans cette allonge de la noix de galle réduite en poudre grossière, et pour que celle-ci ne puisse pas s'écouler par la douille de l'entonnoir, on y dispose une mèche de coton. On verse sur la noix de galle de l'éther saturé d'eau : celle-ci dissout le tannin, tandis que l'éther, qui jouit d'une tension assez considérable à la température ordinaire, presse sur ce liquide et accélère la filtration. L'éther et la dissolution sirupeuse de tannin tombent goutte à goutte dans la carafe et se séparent bientôt en deux couches distinctes : l'une, très-fluide et éthérée, occupe la partie supérieure; l'autre, pesante, visqueuse, et de couleur brune, occupe le fond du vase : c'est une dissolution saturée de tannin. On évapore cette dernière dans le vide ou dans une étuve; on obtient alors un résidu spongieux, très-brillant, amorphe, présentant une teinte légèrement jaunâtre : c'est du tannin parfaitement pur, dont la saveur, franchement astringente, est dépourvue d'amertume; 100 parties de noix de galle donnent, par cette méthode, jusqu'à 40 pour 100 de tannin.

Fig 265.



A l'état de pureté, l'acide tannique de la noix de galle se présente sous la forme d'une matière amorphe, incolore, brillante et

dépourvue d'odeur. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool; sa solution rougit le tournesol.

La dissolution d'acide gallotannique se conserve sans altération à l'abri de l'air. Au contact de ce fluide, il se colore promptement.

Chauffé au bain d'huile, à la température de 215 degrés, ce composé se transforme en acide carbonique et en un produit cristallisé en longues aiguilles blanches qu'on désigne sous le nom d'*acide pyrogallique;* on obtient un résidu brun foncé.

L'acide gallotannique forme dans les sels de peroxyde de fer un précipité bleu-noirâtre qu'on emploie dans la composition de l'encre et qui sert de base aux teintures en noir. Versé dans une dissolution d'albumine ou de colle animale, il produit un abondant précipité floconneux; on l'emploie, pour cette raison, dans la clarification de certains liquides. Fait-on digérer une peau animale dans une dissolution de tannin, cet acide est absorbé rapidement en formant avec cette dernière une combinaison imputrescible. C'est donc ce produit qui sert de base au tannage des peaux.

Suivant Berzelius, les acides minéraux énergiques forment avec l'acide tannique des combinaisons fort solubles dans l'eau.

L'acide sulfurique concentré dissout à froid l'acide gallotannique en prenant une coloration jaune. Si l'on chauffe la liqueur, elle devient pourpre et finalement noire, en dégageant de l'acide sulfureux. L'acide sulfurique étendu d'eau le convertit à l'ébullition en acide gallique et glucose; cette réaction s'explique au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^{54}H^{22}O^{34}}_{\text{Acide gallotannique.}} + 8HO = 3\underbrace{C^{14}H^{6}O^{10}}_{\text{Acide gallique.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}.$$

La composition de l'acide tannique est exprimée par la formule

$$C^{54}H^{22}O^{34}.$$

§ 1353. On rencontre dans le bois jaune un acide analogue au tannin, et de plus homologue de ce dernier, dont la composition est exprimée par la formule

$$C^{60}H^{28}O^{34}.$$

Celui-ci se dédouble, sous l'influence de l'acide sulfurique étendu

et bouillant, en un nouvel acide et en glucose, à la manière du tannin. Cette réaction s'explique facilement à l'aide de l'équation

$$\underbrace{C^{60}H^{28}O^{34},\ 8HO}_{\text{Acide moritannique.}} = \underbrace{3(C^{16}H^{8}O^{10})}_{\text{Acide morinique.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}.$$

ACIDE GALLIQUE.

§ 1354. Ce composé se prépare soit au moyen du tannin, soit à l'aide de la noix de galle. Il suffit pour cela de préparer une infusion de cette substance qu'on fait fermenter à une température de 20 à 30 degrés. Si l'on prolonge l'expérience pendant plusieurs mois, le tannin disparaît complétement, et l'on voit la matière se recouvrir de petits cristaux blanchâtres d'acide gallique. Pour l'en retirer, on laisse dessécher la matière, puis on la reprend par de l'alcool bouillant, qui ne dissout que l'acide gallique et l'abandonne par le refroidissement. Si l'on remplace la noix de galle par un extrait de cette substance, la transformation se fait de même, mais d'une manière beaucoup plus lente. Il paraîtrait, d'après cela, qu'il existe dans la noix de galle un ferment particulier capable de produire cette transformation du tannin. L'action des acides sulfurique et chlorhydrique sur le tannin permet d'obtenir très-promptement de grandes quantités d'acide gallique. Si l'on introduit, en effet, du tannin dans de l'acide sulfurique moyennement étendu et bouillant tant qu'il peut s'en dissoudre, il se dépose bientôt, par le refroidissement, des cristaux colorés d'acide gallique. Après les avoir débarrassés d'acide sulfurique par plusieurs cristallisations, on les fait dissoudre dans de l'eau bouillante, et l'on précipite la dissolution par l'acétate de plomb. On lave le précipité, puis on le met en suspension dans de l'eau bouillante à travers laquelle on dirige un excès d'acide sulfhydrique. Lorsque tout le plomb est précipité, on jette la liqueur sur un filtre; l'acide gallique se sépare, par le refroidissement, sous la forme de cristaux incolores.

L'acide gallique parfaitement pur cristallise soit en longues aiguilles, soit en prismes rhomboïdaux obliques. Ces cristaux sont inodores; ils possèdent une saveur astringente et faiblement acide

ils se dissolvent dans 100 parties d'eau froide et dans 3 parties seulement d'eau bouillante.

Chauffé entre 210 et 215 degrés, l'acide gallique se dédouble en acide carbonique et acide pyrogallique, ainsi que l'exprime l'équation

$$C^{14}H^6O^{10} = 2CO^2 + C^{12}H^6O^6.$$

Porté brusquement à la température de 250 degrés, l'acide gallique laisse dégager de l'acide carbonique et de l'eau, tandis qu'il reste une matière noire d'apparence charbonneuse, douée de propriétés acides, à laquelle on donne le nom d'*acide métagallique*.

A l'abri de l'air, la dissolution d'acide gallique se conserve sans altération. Sous l'influence de l'oxygène, elle s'altère et se colore rapidement en brun. Cette altération devient plus rapide encore lorsqu'on fait intervenir une substance alcaline.

Chauffé doucement avec de l'acide sulfurique concentré, l'acide gallique perd les éléments de 2 équivalents d'eau et donne un acide particulier qu'on désigne sous le nom d'*acide rufingallique*.

Cette transformation s'exprime au moyen de l'équation

$$C^{14}H^6O^{10} = C^{14}H^4O^8 + 2HO.$$

Cet acide forme des grains cristallins d'un brun de kermès, presque insolubles dans l'eau.

La composition de l'acide gallique est exprimée par la formule

$$C^{14}H^6O^{10}.$$

C'est un acide tribasique.

Il existe entre l'acide gallique et l'acide salicylique des relations analogues à celles qu'on observe entre l'acide succinique et l'acide tartrique, et peut-être parviendra-t-on prochainement à passer de l'un à l'autre par des procédés identiques à ceux que nous avons indiqués pour opérer la conversion de l'acide succinique en acide tartrique, et réciproquement.

ACIDE PYROGALLIQUE.

§ 1355. Cette substance, observée pour la première fois par Scheele, s'obtient en distillant l'acide gallique au bain d'huile, à une température qui ne doit pas dépasser 220 degrés. L'acide pyrogallique se sublime alors en cristaux dans le col de la cornue.

On peut obtenir ce produit d'une manière plus économique, en soumettant à la distillation l'extrait de noix de galle, ou mieux en chauffant ce dernier dans une terrine au bain de sable, ainsi qu'on le fait pour la préparation de l'acide benzoïque au moyen de la résine benjoin.

A l'état de pureté, l'acide pyrogallique se présente sous la forme de lamelles allongées, d'un blanc éclatant, très-solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool et l'éther.

Il entre en fusion vers 115 degrés et en ébullition à 210 degrés. A 250 degrés, il se dédouble en eau et en acide métagallique. A l'état sec, l'acide pyrogallique ne s'altère point au contact de l'air. Sa dissolution s'y décompose promptement au contraire. Cette transformation est surtout rapide en présence des alcalis; c'est en se fondant sur cette propriété que M. Liebig a proposé l'acide pyrogallique pour faire l'analyse de l'air. Il paraît se former dans ces circonstances du carbonate et de l'acétate.

Lorsqu'on verse une dissolution d'acide pyrogallique goutte à goutte dans un lait de chaux, la liqueur prend bientôt une belle coloration rouge qui passe rapidement au brun foncé. Cette réaction nette et tout à fait caractéristique permet de déceler des traces d'acide pyrogallique.

Une dissolution d'un sel de protoxyde de fer, versé dans la dissolution d'acide pyrogallique, produit une coloration indigo foncé, sans qu'il se sépare le moindre précipité. Si le sel de protoxyde contient des traces de sel de sesquioxyde, la liqueur se colore en vert foncé.

La composition de l'acide pyrogallique est exprimée par la formule

$$C^{12}H^6O^6.$$

§ 1356. Il existe dans le règne végétal une foule de produits analogues à ceux dont nous venons de tracer l'histoire, mais dont l'étude, entièrement calquée sur celle de ces composés, nous entraînerait trop loin sans qu'il en résultât pour vous le moindre avantage.

CHAPITRE SOIXANTE ET UNIÈME.

GLYCÉRINE. — CORPS GRAS NEUTRES.

Généralités sur les corps gras neutres. — Les corps gras neutres sont des glycérides qui présentent les analogies les plus manifestes avec les éthers composés. — Étude de la glycérine. — La glycérine doit être considérée comme un alcool triatomique. — Examen de quelques glycérides naturels et artificiels. — Chlorhydrines. — Trinitroglycérine. — Acide sulfoglycérique. — Acide phosphoglycérique. — Acétines. — Butyrines. — Valérines. — Laurostéarine. — Myristine. — Palmitines. — Margarines. — Stéarines. — Oléines. — Oléine des huiles grasses. — Oléine des huiles siccatives. — Corps gras naturels dérivés de l'éthal. — Cétine. = Fabrication des bougies. — Savons.

CORPS GRAS NEUTRES.

§ 1357. On rencontre dans les végétaux et les animaux des substances insolubles dans l'eau, tantôt liquides, tantôt solides, auxquelles on donne le nom d'*huiles* ou de *graisses*. Ces corps, qui tachent le papier à la manière des huiles volatiles, en diffèrent en ce que la tache demeure permanente, tandis que celles que produisent ces dernières disparaît avec le temps. Ces corps en diffèrent, en outre, par la saveur et par l'odeur, celles-ci n'étant pas appréciables, tandis que les essences en possèdent une âcre et forte. Enfin, tandis que les corps gras frottés entre les doigts donnent une onctuosité particulière à la peau, les essences, ainsi que nous le constâterons dans un prochain chapitre, lui communiquent de la rugosité.

Les corps gras fournis par le règne animal ou végétal sont généralement neutres; avec le temps il s'y développe des acides, qui tantôt sont dépourvus d'odeur comme la graisse elle-même, qui, dans d'autres cas, possèdent une odeur forte et plus ou moins désagréable. On dit, dans cette dernière circonstance, que la

graisse rancit. Cette acidification des huiles et des graisses qui s'effectue sous l'influence de l'eau par la fixation d'un certain nombre d'équivalents de cette substance, se produit très lentement à la température ordinaire, plus promptement à 100 degrés, d'une manière très-rapide à 220 degrés. La présence d'un ferment active cette décomposition du corps gras neutre, ainsi que M. Pelouze l'a démontré récemment d'une manière si nette. En même temps qu'il se sépare une substance acide, on observe la formation d'une matière neutre, douée d'une saveur douce et légèrement sucrée, désignée par Scheele, à qui l'on en doit la découverte, sous le nom de *glycérine* ou *principe doux des huiles*. Cette transformation, ce dédoublement de la matière grasse en deux substances, l'une acide, l'autre neutre, sous l'influence de l'eau, s'opère d'une manière bien plus rapide lorsqu'on fait intervenir soit une base puissante, soit un acide énergique : la base tendant à s'unir à l'acide qui prend naissance dans le dédoublement du corps gras pour former un composé salin ; l'acide tendant à s'unir à la glycérine pour former également une combinaison de la nature des sels. On donne à cette séparation des corps gras en une substance acide et en glycérine le nom de *saponification*.

Les corps gras neutres présentent donc des analogies incontestables avec les éthers, analogies qui furent signalées, il y a quarante ans environ, par M. Chevreul dans un travail des plus remarquables, surtout lorsqu'on songe qu'à l'époque où ces recherches furent publiées la chimie organique était tout entière à créer. Les corps gras, en effet, se dédoublent à la manière des éthers en fixant les éléments de l'eau pour régénérer des acides et de la glycérine qui n'y existent pas tout formés.

Ce genre de combinaison n'est pas borné aux acides gras, et il résulte, en effet, des recherches de MM. Pelouze, Berzelius, Gélis et surtout de celles de M. Berthelot, qu'on peut, en faisant réagir sur la glycérine des acides organiques et minéraux, obtenir des combinaisons qui présentent la plus grande ressemblance avec les corps gras naturels et qui, comme eux, se dédoublent sous l'influence des acides, des bases, de l'eau, des ferments, en glycérine et en acide en fixant les éléments de l'eau. Ainsi, met-on en présence un acide et de la glycérine sous l'influence d'une température convenable, il y a formation d'un corps neutre et sépa-

ration d'un certain nombre d'équivalents d'eau. Fait-on agir de nouveau l'eau sur la combinaison ainsi produite, on observe l'assimilation d'un nombre d'équivalents d'eau égal à celui qui s'était séparé précédemment avec mise en liberté de l'acide et de la glycérine.

C'est en se fondant sur ces analogies si curieuses des corps gras neutres et des éthers composés, que M. Berthelot est parvenu récemment à opérer la synthèse des corps gras naturels et à reproduire une foule de combinaisons analogues. Ces composés, que nous désignerons sous le nom de *glycérides*, peuvent être obtenus soit par l'union directe de leurs parties constituantes avec le concours d'une température plus ou moins élevée, soit, comme dans le cas de la formation des éthers composés, en faisant intervenir un acide minéral, de l'acide chlorhydrique par exemple.

Avant d'aborder l'étude des glycérides les plus importants, nous allons faire une histoire aussi complète que possible de la glycérine, dont l'étude trouvera parfaitement sa place après celle des glycols, cette substance pouvant à juste titre être considérée comme un véritable alcool triatomique.

GLYCÉRINE.

§ 1358. Découverte en 1779 par Scheele, la glycérine fut considérée comme une matière particulière à certaines huiles et pour ainsi dire accidentelle. Ce ne fut que plus tard que M. Chevreul, dans son beau travail sur les corps gras, démontra que cette substance se sépare constamment dans la saponification des huiles grasses et des graisses solides neutres, qu'il considéra comme de véritables sels.

La glycérine peut s'obtenir en saponifiant les corps gras neutres par de l'oxyde de plomb. Il se forme des savons plombeux insolubles, tandis que l'eau retient en dissolution la glycérine avec une certaine quantité d'oxyde de plomb. En faisant passer à travers la liqueur un courant d'acide sulfhydrique, on sépare ce dernier sous forme de sulfure; la filtration de ce liquide et l'évaporation au bain-marie fournissent de la glycérine pure.

La glycérine s'obtient comme produit accessoire de la fabrication des bougies stéariques, dans le cas où l'on opère la sapo-

nification au moyen de la chaux. On sépare la liqueur aqueuse du savon calcaire, on précipite l'excès de chaux par un courant d'acide carbonique, et l'on évapore en consistance sirupeuse; on obtient ainsi de la glycérine pure.

Le traitement des corps gras neutres par l'acide chlorhydrique, sous l'influence de la chaleur, permet également d'en isoler la glycérine.

Enfin, lorsqu'on soumet les corps gras à l'action de la vapeur d'eau surchauffée à une température de 240 à 250 degrés, le corps gras se dédouble en acide et en glycérine qui viennent se condenser dans le récipient. Il suffit de concentrer la partie aqueuse du produit distillé pour obtenir de la glycérine pure et parfaitement incolore. On prépare à l'usine de M. Wilson, à Londres, des quantités considérables de glycérine pure par cette méthode.

§ 1359. Quel que soit le procédé dont on fasse usage pour sa préparation, la glycérine pure présente les caractères suivants : c'est un liquide sirupeux, incolore, incristallisable, inodore et possédant une saveur franchement sucrée. Sa pesanteur spécifique est de 1,280 à la température de 15 degrés. Elle se dissout en toute proportion dans l'eau et l'alcool; l'éther ne la dissout point. Elle dissout plusieurs oxydes métalliques et beaucoup de sels déliquescents.

Distillée en vase clos, la glycérine ne s'altère que faiblement lorsqu'elle est pure; la portion altérée donne des gaz inflammables, de l'acide acétique et de l'acroléine. A l'état de combinaison, la glycérine s'altère, au contraire, profondément sous l'influence de la chaleur, et donne naissance à de l'acroléine en grande quantité.

Il est facile de se rendre compte de la transformation de la glycérine en acroléine. En effet, on a

$$\underbrace{C^6H^8O^6}_{\text{Glycérine}} = \underbrace{C^6H^4O^2}_{\text{Acroléine.}} + 4\,HO.$$

Si par un procédé quelconque on pouvait séparer de la glycérine 2 équivalents d'eau seulement, on obtiendrait le produit

$$C^6H^6O^4,$$

qui devrait se comporter comme un véritable glycol ou alcool

diatomique : composé qu'on obtiendrait sans nul doute à la manière du glycol ordinaire en faisant agir l'oxyde d'argent hydraté sur le bromure

$$C^6H^4Br^2.$$

La glycérine absorbe rapidement l'oxygène sous l'influence du noir de platine et se transforme en un acide incristallisable et fixe qui réduit promptement à chaud les azotates de mercure et d'argent.

Une dissolution aqueuse de glycérine se décompose complétement au contact de la levûre de bière, dans l'espace de quelques mois, si la température extérieure est comprise entre 15 et 30 degrés; il se produit dans cette circonstance une grande quantité d'acide propionique : c'est ce qu'exprime l'équation suivante :

$$C^6H^8O^6 = 2HO + C^6H^6O^4.$$

La glycérine se convertit en présence des hydrates de potasse et de soude, sous l'influence d'une douce chaleur, en acétate et formiate, avec dégagement de gaz hydrogène; c'est ce qu'exprime l'équation

$$C^6H^8O^6 + 2KO = C^4H^3O^3, KO + C^2HO^3, KO + 4H.$$

La glycérine s'échauffe fortement avec l'acide phosphorique anhydre et dégage à la distillation de l'acroléine en abondance; il en est de même lorsqu'on la distille avec du bisulfate de potasse.

A froid, l'acide sulfurique concentré, l'acide phosphorique sirupeux, l'acide tartrique, etc., forment des combinaisons analogues aux acides sulfovinique, phosphovinique, tartrovinique, susceptibles de s'unir aux bases avec lesquelles ils forment des combinaisons définies et cristallisables.

L'acide azotique étendu transforme rapidement, à la température de l'ébullition, la glycérine en acide oxalique.

Si l'on fait tomber la glycérine dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique fumants qu'on a soin de refroidir, la glycérine se dissout sans qu'on observe le moindre dégagement de vapeurs nitreuses. L'eau précipite de ce mélange une huile jaunâtre, pesante, soluble dans l'alcool et l'éther, possédant une saveur sucrée et aromatique, et dont il suffit de placer une goutte sur la langue pour en éprouver une forte migraine qui dure plusieurs

heures. Cette substance détone en outre lorsqu'on en élève convenablement la température. La combinaison ainsi formée est de la glycérine trinitrique.

Ce produit est très-peu stable et se décompose partiellement lorsqu'on le dessèche. Une solution concentrée de potasse le décompose en fournissant du salpêtre et régénérant de la glycérine.

Sa composition est représentée par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ (AzO^4)^3 \end{matrix}\right\} O^6 = C^6H^5Az^3O^{18}.$$

Sa génération s'explique au moyen de l'équation

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^6 + 3(AzO^5,\ HO) = \left\{\begin{matrix} C^6H^5 \\ (AzO^4)^3 \end{matrix}\right\} O^6 + 6HO.$$

Introduit-on dans un flacon long et étroit 1 partie de glycérine et 1 partie d'eau pure, puis fait-on arriver au fond du flacon par un tube terminé en pointe 1 $\frac{1}{4}$ partie d'acide nitrique fumant, les deux liquides se mêlent graduellement en prenant une couleur bleue, tandis que des gaz se dégagent. Lorsque tout dégagement a cessé depuis quelques jours, on évapore le liquide jusqu'à consistance sirupeuse et l'on sature par la chaux qui fournit un sel cristallisable. En décomposant ce dernier par un poids calculé d'acide oxalique, on en isole un acide d'apparence gommeuse, que M. Debus désigne sous le nom d'*acide glycérique*.

Cet acide à l'état d'hydrate est représenté par la formule

$$C^6H^6O^8.$$

La composition de ses sels est exprimée par

$$C^6H^5MO^8.$$

Ces composés cristallisent en général avec facilité.

Lorsqu'on maintient l'hydrate à la température de 120 à 140 degrés jusqu'à ce qu'il ne perde plus de son poids, on obtient finalement un anhydride dont la composition est représentée par la formule

$$C^6H^4O^6.$$

Il existe donc entre la glycérine et l'acide glycérique une relation toute semblable à celle qu'on observe entre l'alcool et l'acide

acétique, le propylglycol et l'acide lactique, et de même que ce dernier l'acide glycérique se change en anhydride sous l'influence de la chaleur avec élimination d'eau.

Sous l'influence du chlore et du brome, la glycérine éprouve des phénomènes de substitution. Ces dérivés sont à peine connus.

Le perchlorure de phosphore réagit vivement sur la glycérine et donne naissance à des produits dont on ne connaît pas bien la nature.

L'iodure de phosphore attaque énergiquement la glycérine, d'après les expériences de MM. Berthelot et de Luca ; il se forme dans cette circonstance une matière fort remarquable qui n'est autre que le propylène iodé. Les proportions qui conviennent le mieux pour la formation de ce produit sont 100 parties d'iodure de phosphore pour 57 de glycérine.

Nous avons vu qu'en faisant réagir l'éther méthyliodhydrique ou l'éther amyliodhydrique sur l'alcool potassé, on obtient un éther double qui correspond à l'alcool dans lequel une molécule d'hydrogène se trouve remplacée par du méthyle et de l'éthyle. L'éther iodhydrique se comporte d'une manière toute semblable avec l'alcool sodé. M. Berthelot s'est assuré que de son côté la glycérine peut former des produits analogues ; c'est ainsi qu'en chauffant en vase clos, à 100 degrés, pendant plusieurs jours, un mélange de glycérine, d'éther bromhydrique et d'un excès de potasse, on obtient un produit désigné sous le nom de *diéthyline*, dont la composition est exprimée par la formule

$$C^{14}H^{16}O^6 = \begin{matrix} C^6 & H^5 & O^6. \\ & H(C^4H^5)^2 & \end{matrix}$$

C'est une huile incolore et limpide, douée d'une odeur éthérée légère avec une nuance poivrée. Sa densité est de 0,920 ; elle bout à 191 degrés. Ce produit ne diffère, comme on voit, de la glycérine normale qu'en ce que 2 équivalents d'hydrogène s'y trouvent remplacés par 2 équivalents d'éthyle.

Les éthers méthylbromhydrique et amylbromhydrique fourniraient des résultats semblables.

La composition de la glycérine libre est exprimée par la formule

$$C^6H^8O^6 = \left\{\begin{matrix} C^6H^5 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^6.$$

On peut la reproduire artificiellement par un procédé semblable à celui qui sert à la préparation du glycol : il suffit pour cela de faire réagir la potasse ou l'oxyde d'argent sur le bromure triatomique

$$C^6H^5Br^3.$$

En effet, on a

$$\underbrace{C^6H^5Br^3}_{\text{Tribromure d'allyle.}} + 3(KHO^2) = 3KBr + \underbrace{\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^6}_{\text{Glycérine.}}.$$

Nous allons maintenant examiner les composés résultant de l'action de quelques acides minéraux et organiques sur la glycérine, et nous ferons voir comment on peut non-seulement reproduire artificiellement les différents corps gras fournis par la nature, mais, en outre, en obtenir un grand nombre d'analogues.

ACTION DES ACIDES SUR LA GLYCÉRINE.

§ 1360. La glycérine présente à l'égard de l'alcool ordinaire des relations analogues à celles qu'on observe entre un acide tribasique et un acide monobasique.

De même que le premier peut former dans son contact avec les bases trois classes distinctes de sels neutres, de même aussi la glycérine dans son contact avec un acide monobasique peut former trois combinaisons définies avec élimination de 2, de 4 ou de 6 équivalents d'eau. Les composés ainsi formés ne renfermant plus que les éléments de l'acide et de la glycérine, ces derniers ne pourront pas plus être mis en évidence que l'alcool et les acides dans les éthers composés, ou l'ammoniaque et les acides dans les amides.

De même qu'un acide tribasique peut s'unir à 3 équivalents d'une même base ou de bases distinctes pour former des sels neutres de la forme

$$A.3MO$$

ou

$$A.(MO, M'O, M''O),$$

de même la glycérine, en réagissant sur un acide de la forme

$$\left.\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\right\} O^2,$$

ou sur divers acides analogues, pourra former, en raison de sa nature triatomique, les composés

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ R^3 \end{matrix}\right\} O^6,$$

ou

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ R,\ R',\ R'' \end{matrix}\right\} O^6.$$

Si l'acide que l'on considère est un hydracide de la forme RH, il engendrera par son contact avec la glycérine trois composés distincts qu'on peut formuler de la manière suivante :

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^6 + RH = \left\{\begin{matrix} C^6H^5 \\ H^2R \end{matrix}\right\} O^4 + 2HO,$$

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^6 + 2RH = \left\{\begin{matrix} C^6H^5 \\ HR^2 \end{matrix}\right\} O^2 + 4HO,$$

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^6 + 3RH = \left\{\begin{matrix} C^6H^5 \\ R^3 \end{matrix}\right\} + 6HO.$$

Il en sera de même en ce qui concerne les oxacides monobasiques; on obtient en effet par l'action réciproque de ces corps et de la glycérine les trois produits suivants :

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^6 + \left.\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = \left\{\begin{matrix} C^6H^5 \\ RH^2 \end{matrix}\right\} O^6 + 2HO,$$

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^6 + 2\left.\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = \left\{\begin{matrix} C^6H^5 \\ R^2H \end{matrix}\right\} O^6 + 4HO,$$

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^6 + 3\left.\begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = \left\{\begin{matrix} C^6H^5 \\ R^3 \end{matrix}\right\} O^6 + 6HO.$$

C'est par l'action des hydracides que nous commencerons cette étude.

ACTION DES HYDRACIDES SUR LA GLYCÉRINE.

CHLORHYDRINES.

§ 1361. L'acide chlorhydrique engendre par son action sur la glycérine trois produits distincts, neutres tous trois, savoir : la *monochlorhydrine,* la *dichlorhydrine* et la *trichlorhydrine*.

La *monochlorhydrine* s'obtient en saturant la glycérine d'acide chlorhydrique gazeux, et maintenant la dissolution pendant longtemps à la température de 100 degrés. Au bout de trente-six à quarante heures on sature la dissolution avec du carbonate de soude, puis on l'agite avec de l'éther. L'évaporation de ce dernier fournit une huile neutre d'une odeur fraîche et éthérée, d'une saveur sucrée, puis piquante, se mêlant à l'eau et à l'éther; cette substance ne précipite pas l'azotate d'argent à la manière de l'éther chlorhydrique. Comme ce dernier, elle brûle avec une flamme blanche bordée de vert et devient alors susceptible de précipiter abondamment ce réactif.

La densité de la monochlorhydrine est égale à 1,31, elle se mêle avec son volume d'eau. Refroidie à — 35 degrés, elle conserve toute sa fluidité, elle bout à 227 degrés.

L'oxyde de plomb ne la saponifie qu'avec une extrême lenteur.

La composition de la monochlorhydrine est représentée par la formule

$$C^6H^7ClO^4.$$

Sa production peut s'expliquer au moyen de l'équation

$$C^6H^8O^6 + ClH = C^6H^7ClO^4 + 2HO.$$

La *dichlorhydrine* s'obtient en dissolvant la glycérine dans 12 à 15 fois son poids d'acide chlorhydrique fumant, et maintenant ce mélange à 100 degrés pendant plusieurs jours. On sature comme précédemment par le carbonate de soude, on traite par l'éther et l'on évapore la liqueur éthérée.

C'est une huile neutre, d'une odeur éthérée très-prononcée, elle se dissout facilement dans l'éther et beaucoup plus difficilement dans l'eau que la monochlorhydrine. Elle brûle avec une flamme blanche bordée de vert. Sa densité est de 1,37. Elle bout à 178 degrés.

Refroidie à — 35 degrés, elle conserve toute sa fluidité.

La potasse et la soude la saponifient aisément à l'aide de la chaleur; il se produit des chlorures, et de la glycérine se reforme.

La composition de la dichlorhydrine est exprimée par la formule

$$C^6H^6Cl^2O^2.$$

Sa production s'explique au moyen de l'équation

$$C^6H^8O^6 + 2\,ClH = C^6H^6Cl^2O^2 + 4\,HO.$$

En faisant agir le perchlorure de phosphore sur la dichlorhydrine, 2 nouvelles molécules d'eau se séparent, 1 molécule de chlore se fixe et l'on obtient finalement un liquide limpide, pesant, parfaitement neutre et bouillant vers 155 degrés.

La composition de ce produit, représentée par la formule

$$C^6H^5Cl^3,$$

démontre que ce n'est autre chose que la *trichlorhydrine*.

Sa formation s'explique facilement au moyen de l'équation

$$C^6H^6Cl^2O^2 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + ClH + C^6H^5Cl^3.$$

Lorsqu'on remplace le perchlorure de phosphore par le perbromure, une action semblable à la précédente se manifeste et l'on obtient le composé

$$C^6H^5Cl^2Br,$$

liquide neutre et pesant, analogue à la trichlorhydrine, qui bout vers 176 degrés, dont la production s'exprime au moyen de l'équation

$$C^6H^6Cl^2O^2 + PhBr^5 = PhBr^3O^2 + BrH + C^6H^5Cl^2Br.$$

L'acide bromhydrique se comporte avec la glycérine de la même manière que l'acide chlorhydrique et donne naissance à des produits entièrement analogues.

ACTION DES ACIDES OXYGÉNÉS SUR LA GLYCÉRINE.

ACIDE SULFOGLYCÉRIQUE.

§ 1362. Ce composé s'obtient en traitant à froid la glycérine par le double de son poids d'acide sulfurique concentré. Les deux corps se mêlent alors sans se colorer, en produisant une élévation de température très-notable. Le mélange refroidi étant étendu d'eau, puis saturé par de la chaux ou de la baryte, donne naissance à des sels cristallisables; le premier étant traité par l'acide

oxalique ou le deuxième par l'acide sulfurique donnent l'acide sulfoglycérique libre.

C'est un liquide incolore et sans odeur, qui possède une saveur fortement acide. Il présente une instabilité telle, qu'il suffit de l'évaporer dans le vide à la température ambiante pour le dédoubler en acide sulfurique et glycérine.

Les sulfoglycérates se décomposent rapidement, sous l'influence des alcalis hydratés, en régénérant de l'acide sulfurique et de la glycérine. La distillation sèche les décompose, en donnant de l'acide sulfureux, de l'acide acrylique, de l'acroléine et quelques autres produits.

La composition de l'acide sulfoglycérique est exprimée par la formule

$$C^6H^8O^6, S^2O^6.$$

Celle des sulfoglycérates est représentée par la formule

$$C^6H^7MO^6, S^2O^6.$$

ACIDE PHOSPHOGLYCÉRIQUE.

§ 1363. Ce composé s'obtient en traitant la glycérine sirupeuse par l'acide phosphorique solide. Le mélange s'échauffe et donne, lorsqu'on le neutralise par du carbonate de baryte, un sel parfaitement défini qui possède une composition analogue à celle du phosphovinate de la même base. Il suffit de traiter la dissolution de ce sel par de l'acide sulfurique, pour mettre en liberté l'acide phosphoglycérique. A l'état de pureté, c'est un liquide incristallisable qui, concentré dans le vide sec autant que possible, présente la consistance d'un sirop très-épais. Sa saveur est fortement acide; il se dissout dans l'eau en proportion considérable. Une faible élévation de température le décompose lorsqu'il est au maximum de concentration, en déterminant la séparation de la glycérine et de l'acide phosphorique.

Les phosphoglycérates sont généralement solubles dans l'eau, mais peu ou point solubles dans l'alcool. Leur dissolution se décompose à la température de l'ébullition, surtout en présence d'un excès de base; il se sépare des phosphates, et l'eau retient en dissolution de la glycérine, qu'on peut facilement en extraire, en évaporant à sec et reprenant le résidu par l'alcool.

La composition de l'acide phosphoglycérique est représentée par la formule

$$C^6H^8O^6,\ PhO^5HO;$$

celle des phosphoglycérates par

$$C^6H^7MO^6,\ PhO^5MO.$$

M. Gobley a signalé l'existence de l'acide phosphoglycérique dans le jaune d'œuf et dans la matière cérébrale.

ACÉTINES.

§ 1364. L'acide acétique forme avec la glycérine trois combinaisons neutres, que nous désignerons sous les noms de *mono-acétine, diacétine, triacétine.*

La *monoacétine* s'obtient en chauffant à 100 degrés pendant plusieurs jours un mélange de glycérine et d'acide acétique cristallisable.

C'est un liquide neutre, d'une odeur légèrement éthérée; sa densité est égale à 1,20. Elle est peu soluble dans l'eau. Traitée par l'alcool et l'acide chlorhydrique, elle fournit de la glycérine et de l'éther acétique.

La composition de la monoacétine est exprimée par la formule

$$C^{10}H^{10}O^8.$$

Sa formation s'explique au moyen de l'équation

$$C^6H^8O^6 + C^4H^4O^4 = C^{10}H^{10}O^8 + 2\,HO.$$

La *diacétine* s'obtient, soit en chauffant l'acide acétique cristallisable avec un excès de glycérine, à 200 degrés pendant quelques heures, soit en chauffant à cette même température un mélange de glycérine et d'acide acétique étendu de son poids d'eau.

La diacétine est un liquide neutre, d'une odeur éthérée et d'une saveur piquante. Elle se dissout en forte proportion dans l'éther et la benzine. Elle possède une densité de 1,184 à la température de 16 degrés; elle bout à la température de 280 degrés.

Refroidie à — 40 degrés, elle prend une consistance analogue à celle de l'huile d'olive au moment de se figer.

Traitée par l'acide chlorhydrique et l'alcool, la diacétine forme, même à froid, de la glycérine et de l'éther acétique.

La baryte caustique décompose la diacétine en régénérant la glycérine avec formation d'acétate de baryte.

Cette matière s'acidifie lentement au contact de l'atmosphère.

La composition de la diacétine est exprimée par la formule

$$C^{14}H^{12}O^{10}.$$

Sa production s'explique au moyen de l'équation

$$C^{6}H^{8}O^{6} + 2C^{4}H^{4}O^{4} = C^{14}H^{12}O^{10} + 4HO.$$

La *triacétine* s'obtient en chauffant la diacétine à 250 degrés, pendant plusieurs heures, avec 15 à 20 fois son poids d'acide acétique cristallisable.

C'est un liquide neutre, odorant, d'une saveur piquante et amère, volatil sans décomposition, insoluble dans l'eau, fort soluble dans l'alcool même étendu.

La densité de la triacétine est égale à 1,174 à 8 degrés.

Traitée à froid par l'alcool et l'acide chlorhydrique, la triacétine régénère de la glycérine avec formation d'éther acétique.

La composition de la triacétine est représentée par la formule

$$C^{18}H^{14}O^{12}.$$

Sa production s'explique au moyen de l'équation

$$C^{6}H^{8}O^{6} + 3C^{4}H^{4}O^{4} = C^{18}H^{14}O^{12} + 6HO.$$

On a signalé la présence de l'acétine dans l'huile de foie de morue ainsi que dans celle de l'*Evonimus europæus*.

BUTYRINES.

§ 1365. L'acide butyrique forme, de même que son homologue l'acide acétique, trois combinaisons définies par sa réaction sur la glycérine. Ces composés s'obtiennent par des procédés analogues. Ils possèdent les propriétés suivantes :

La *monobutyrine* est un liquide incolore, neutre, huileux, odorant, d'une saveur aromatique et amère, s'acidifiant facilement au contact de l'air. Sa densité est de 1,088 à 17 degrés.

Refroidie à — 40 degrés, elle conserve la même fluidité qu'à la température ordinaire.

La baryte et la chaux la décomposent rapidement en présence de l'eau, en régénérant de la glycérine et formant des butyrates.

Traitée par l'alcool et l'acide chlorhydrique, elle se change, même à froid, en éther butyrique et glycérine.

La composition de la monobutyrine est exprimée par la formule

$$C^{14}H^{14}O^{8}.$$

La *dibutyrine* est une huile neutre, odorante, qui se mêle facilement à l'alcool et l'éther. Ce produit s'acidifie promptement à l'air, ainsi que le précédent, en répandant l'odeur fétide de l'acide butyrique.

La densité de la dibutyrine est égale à 1,082 à 17 degrés.

Soumise à l'action de la chaleur, elle se volatilise vers 320 degrés sans altération sensible.

Refroidie à — 40 degrés, elle demeure liquide, mais sa fluidité diminue.

Comme la monobutyrine, elle est promptement saponifiée par la baryte et par la chaux ; comme cette dernière, elle se décompose promptement par un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool, en régénérant de la glycérine avec formation d'éther butyrique.

La composition de la dibutyrine est exprimée par la formule

$$C^{22}H^{22}O^{12}.$$

La *tributyrine* est un liquide neutre, huileux, d'une odeur analogue à celle des composés précédents, d'un goût piquant, puis amer. Elle est fort soluble dans l'alcool et dans l'éther, mais complétement insoluble dans l'eau.

La densité de la tributyrine est égale à 1,056 à + 8 degrés.

Sous l'influence de la baryte et du mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool, la tributyrine se comporte à la manière des composés précédents.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{30}H^{26}O^{12}.$$

VALÉRINES.

§ 1366. L'acide valérique forme, par sa réaction sur la glycérine, trois combinaisons qui correspondent aux précédentes.

La *monovalérine* est un liquide incolore, neutre, huileux, odorant, d'une densité de 1,100, se décomposant, en présence de l'acide chlorhydrique et de l'alcool, en glycérine et éther valérique, et se changeant lentement en valéramide par l'action de l'ammoniaque.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{16}H^{16}O^{8}.$$

La *divalérine* est un liquide incolore, huileux, d'une odeur désagréable, d'une saveur amère et aromatique. Sa densité est de 1,059 à 16 degrés. Refroidie à — 40 degrés, elle se fige tout en demeurant transparente et demi-molle.

Sous l'influence de la baryte, du mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool et de l'ammoniaque, la divalérine se comporte comme le composé précédent.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{26}H^{26}O^{12}.$$

La *trivalérine* est un liquide neutre, huileux, doué d'une odeur faible et désagréable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther; son contact avec les réactifs fournit des produits identiques à ceux que donnent les deux autres valérines.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{36}H^{32}O^{12}.$$

M. Chevreul a retiré des huiles de dauphin une substance huileuse qu'il a désignée sous le nom de *phocénine*, et qui parait identique aux valérines artificielles.

LAUROSTÉARINE.

§ 1367. On rencontre dans les baies de laurier une matière grasse solide, découverte par M. Marsson, et désignée par lui sous le nom de *laurostéarine*.

Ce glycéride possède, à l'état de pureté, les propriétés suivantes : il est solide, blanc, brillant, léger, cristallisable en aiguilles déliées qui se groupent souvent en étoiles et présentent un éclat soyeux. Peu soluble dans l'alcool froid, il se dissout avec facilité dans ce véhicule lorsqu'il est bouillant et se dépose presque en entier par le refroidissement. Il est également soluble dans l'éther, d'où il se sépare sous forme de cristaux par l'évaporation spontanée.

La laurostéarine fond vers 45 degrés. Sa composition est représentée par la formule

$$\underbrace{C^{54}H^{50}O^{8}}_{\text{Laurostéarine.}} = 2\underbrace{C^{24}H^{24}O^{4}}_{\text{Ac. laurique.}} + \underbrace{C^{6}H^{8}O^{6}}_{\text{Glycérine.}} - 6HO.$$

MYRISTINE.

§ 1368. Le beurre de muscades renferme divers glycérides dont l'un, solide et cristallisable, a reçu le nom de *myristine*. On le sépare des composés huileux qui l'accompagnent en traitant la matière grasse brute par l'alcool ou l'éther qui dissolvent de préférence la matière huileuse, et pressant le produit solide, qui s'en sépare, entre des doubles de papier buvard.

La myristine cristallise en aiguilles douées d'un éclat soyeux. L'éther bouillant la dissout en toutes proportions, elle est moins soluble dans l'alcool. Elle fond à 31 degrés.

Sa composition peut s'exprimer à l'aide de la formule

$$\underbrace{C^{90}H^{86}O^{12}}_{\text{Myristine.}} = 3\underbrace{(C^{28}H^{28}O^{4})}_{\text{Ac. myristique.}} + \underbrace{C^{6}H^{8}O^{6}}_{\text{Glycérine}} - 6HO.$$

PALMITINES.

§ 1369. L'huile de palme est principalement formée par une matière neutre fusible à 50 degrés, que les alcalis dédoublent, sous l'influence de l'eau, en acide palmitique et en glycérine. Cette substance est mêlée dans l'huile de palme avec un ferment qui en opère lentement la saponification à la température ordinaire.

M. Berthelot est parvenu à reproduire artificiellement la palmitine et à démontrer l'identité de ce produit avec la palmitine naturelle.

L'acide palmitique forme, à la manière des acides précédents, trois combinaisons définies, en réagissant sur la glycérine. Ce sont :

La monopalmitine.	$C^{38}H^{38}O^{8} = C^{32}H^{32}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 2HO$,
La dipalmitine....	$C^{70}H^{70}O^{12} = 2C^{32}H^{32}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 2HO$,
La tripalmitine...	$C^{102}H^{98}O^{12} = 3C^{32}H^{32}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 6HO$.

MARGARINES.

§ 1370. On rencontre dans un grand nombre de matières grasses de nature animale et d'huiles végétales, une substance cristallisable et fusible à une basse température, à laquelle on a donné le nom de *margarine*. Elle est le plus souvent accompagnée par de l'oléine ou de la stéarine, et dans certains cas par ces deux substances ; aussi la préparation de la margarine pure présente-t-elle des difficultés presque insurmontables.

S'agit-il d'extraire la margarine de l'huile d'olive, on la refroidit à une température voisine de zéro, puis on soumet la matière solide qui s'est séparée à l'action de la presse dans des papiers absorbants pour en isoler la majeure partie de l'oléine. On fait fondre de nouveau la matière exprimée, puis on la refroidit lentement, afin de déterminer la séparation d'une nouvelle portion de matière cristalline qu'on soumet à l'expression comme précédemment. Après avoir répété suffisamment ces fusions et ces refroidissements successifs, on dissout le résidu jusqu'à complète saturation dans un mélange bouillant d'alcool et d'éther. On obtient finalement un produit fusible à 49 degrés, qui se transforme complétement par la saponification en acide margarique et glycérine.

On obtiendrait la margarine d'une graisse animale, telle que la graisse humaine ou la graisse d'oie, qui renferme les mêmes principes que l'huile d'olive, en employant une méthode entièrement analogue.

Ainsi préparée, la margarine se sépare de ses dissolutions alcooliques sous la forme d'aiguilles incolores. Dans son grand travail sur la synthèse des corps gras, M. Berthelot l'a reproduite artificiellement en faisant agir pendant longtemps, dans des tubes scellés à la lampe et à des températures convenablement élevées,

des mélanges d'acide margarique et de glycérine; il a ainsi obtenu deux composés distincts qu'il désigne sous les noms de *monomargarine* et de *trimargarine*. La première de ces combinaisons résulte de l'action réciproque d'une molécule d'acide margarique et d'une molécule de glycérine avec séparation de 2 molécules d'eau; la deuxième résulte de l'action de 3 molécules d'acide margarique et d'une molécule de glycérine avec séparation de 6 molécules d'eau.

La *monomargarine* s'obtient en chauffant, pendant tout un jour, un mélange d'acide margarique et de glycérine à 200 degrés, soit en le chauffant seulement à 100 degrés, mais en prolongeant le contact pendant plusieurs jours. Au bout de ce temps, on traite le produit de la réaction par la chaux et l'éther; la chaux s'empare de l'acide inaltéré, tandis que l'éther dissout la matière grasse neutre qui s'est formée.

La monomargarine est blanche, entièrement neutre aux réactifs colorés, peu soluble dans l'alcool froid, duquel elle se sépare sous la forme de prismes plats et courts, biréfringents, souvent groupés autour d'un centre commun. Elle fond à 56 degrés et se solidifie à 49.

L'oxyde de plomb la décompose à l'aide de la chaleur, en régénérant de l'acide margarique et de la glycérine.

La composition de la monomargarine est représentée par la formule

$$C^{40}H^{40}O^{8} = C^{34}H^{34}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 2HO.$$

La *trimargarine* parait se former en chauffant à 270 degrés, pendant quelques heures, un mélange de monomargarine et d'acide margarique en excès. Ce composé fond à 60 degrés et se solidifie à 52. L'oxyde de plomb le décompose par ébullition avec de l'eau en régénérant de l'acide margarique et de la glycérine.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{108}H^{104}O^{12} = 3(C^{34}H^{34}O^{4}) + C^{6}H^{8}O^{6} - 6HO.$$

STÉARINES.

§ **1371**. On rencontre dans un grand nombre de matières grasses appartenant soit au règne animal, soit au règne végétal, un pro-

duit qu'on désigne sous le nom de *stéarine;* c'est surtout au suif de bœuf ou de mouton qu'on a recours pour la préparation de cette substance.

Pour préparer la stéarine, on prend le suif, matière solide, fusible à une température peu élevée, dans lequel se rencontre en outre de la margarine et de l'oléine. On le dissout d'abord dans l'éther, qui s'empare de l'oléine, et le résidu solide de stéarine mêlé des deux autres substances est dissous à chaud dans l'alcool. L'alcool s'empare de l'oléine, de la margarine, et aussi d'un peu de stéarine. Par ces dissolutions on purifie la stéarine, mais on ne l'obtient pas exempte de toute matière étrangère, car la stéarine, l'oléine et la margarine ont des propriétés qui les rapprochent tellement, qu'il est impossible de les séparer d'une manière complète.

La stéarine fond à 45 degrés. Abandonnée au refroidissement, elle se prend en une masse solide qui diffère du suif en ce qu'elle a une assez grande tendance à la cristallisation et en ce qu'elle est un peu cassante comme la cire. La stéarine est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool à chaud, mais non à froid. Le véritable dissolvant de cette substance est l'éther.

La stéarine cristallise en paillettes nacrées dépourvues de saveur et qui se laissent facilement réduire en poudre. On peut la distiller sans décomposition dans le vide barométrique; à l'air, elle se décompose sans noircir en donnant de l'acroléine, des hydrocarbures et de l'acide stéarique.

Suivant M. Duffy, le point de fusion du même échantillon de stéarine présenterait des variations fort remarquables qui conduisent à admettre pour ce corps autant de modifications physiques. Ce chimiste a reconnu trois modifications distinctes qui fondent aux températures de 63, 66 et 69 degrés.

Il existe, en outre, de légères différences entre les densités de ces trois modifications.

M. Berthelot a reproduit artificiellement la stéarine par l'union directe de ses parties constituantes, en opérant dans des tubes scellés à la lampe et en faisant intervenir une température plus ou moins élevée. Il a ainsi obtenu la monostéarine, la distéarine et la tristéarine. Cette dernière est identique avec la stéarine naturelle.

La *monostéarine* s'obtient en chauffant à 200 degrés pendant trente-six heures, en vases clos, parties égales de glycérine et d'acide stéarique. Le résidu, traité par un mélange d'éther et de chaux éteinte, cède à cette dernière l'acide stéarique qui n'a pas réagi, tandis que l'éther dissout la matière grasse neutre qui s'est formée. Il suffit de soumettre ce liquide à l'évaporation pour obtenir la monostéarine à l'état de pureté.

Ce produit fond à 61 degrés et se solidifie à 60 degrés, en formant une masse dure et cassante analogue à la cire.

La monostéarine distille sans s'altérer dans le vide barométrique. Distillée au contact de l'air, elle se décompose avec production d'acide stéarique et d'acroléine. Chauffée sur une lame de platine, elle commence à se volatiliser, jaunit, puis prend feu et brûle avec une flamme blanche très-éclairante, en laissant un charbon qui brûle aisément et sans résidu.

L'oxyde de plomb la saponifie complétement en quelques heures avec le concours de l'eau, en régénérant l'acide stéarique et la glycérine.

Maintenue pendant quelques jours à 100 degrés dans un tube clos avec de l'acide chlorhydrique, la monostéarine se dédouble en acide stéarique et en glycérine.

La composition de la monostéarine est exprimée par la formule

$$C^{42}H^{42}O^{8} = C^{36}H^{36}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 2HO.$$

La *distéarine* s'obtient :

1°. En maintenant à 100 degrés, pendant plusieurs jours, un mélange de parties égales de glycérine et d'acide stéarique;

2°. En chauffant ce mélange à 275 degrés pendant sept heures;

3°. En chauffant à 260 degrés pendant trois heures 1 partie de monostéarine et 3 parties d'acide stéarique;

4°. Enfin, en chauffant à 200 degrés pendant vingt-quatre heures la stéarine naturelle avec un excès de glycérine.

Quelle que soit la méthode employée pour sa préparation, c'est une matière neutre, blanche, cristallisant sous le microscope en lamelles obliques, aplaties, biréfringentes. Elle fond à 58 degrés, et se solidifie à 55 degrés en une masse dure et cassante, semblable à de la cire. Distillée au contact de l'air, elle se décompose en donnant de l'acide stéarique et de l'acroléine.

L'oxyde de plomb la saponifie complétement dans l'espace de quelques heures à la température de 100 degrés.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{78}H^{78}O^{12} = 2(C^{36}H^{36}O^{4}) + C^{6}H^{8}O^{6} - 2\,HO.$$

La *tristéarine* s'obtient en chauffant la monostéarine à 270 degrés pendant trois heures avec 15 ou 20 fois son poids d'acide stéarique. Il y a élimination d'eau, qui se condense à la partie supérieure du tube. On sépare ce composé de l'excès d'acide stéarique en traitant le résidu par la chaux éteinte et l'éther.

M. Berthelot s'est assuré par des expériences multipliées de l'identité complète de cette substance avec la stéarine naturelle.

La composition de la tristéarine est exprimée par la formule

$$C^{114}H^{110}O^{12} = 3(C^{36}H^{36}O^{4}) + C^{6}H^{8}O^{6} - 6\,HO.$$

OLÉINES.

§ 1372. On rencontre dans les huiles grasses, à côté de la margarine, une substance liquide qui s'y trouve quelquefois en quantité considérable.

On a proposé diverses méthodes pour l'extraction de cette ubstance; mais aucune d'elles ne permet de l'obtenir à l'état de pureté. Ce composé jouissant, en effet, de la propriété de dissoudre la margarine, on ne parvient à l'en séparer qu'incomplétement par le froid; et comme, bien que l'alcool et les liquides analogues dissolvent l'oléine en plus forte proportion que la margarine, ils dissolvent néanmoins une certaine proportion de cette substance, on ne saurait parvenir à l'isoler par l'action des dissolvants.

L'oléine se saponifiant très-difficilement à froid par les lessives alcalines concentrées, tandis que la margarine et la stéarine se saponifient facilement dans ces circonstances, on peut, en agitant les huiles ou les graisses avec une dissolution concentrée de potasse ou de soude caustique, séparer l'oléine, mais non entièrement débarrassée des principes qui l'accompagnent.

Comme on n'a pu se procurer encore de l'oléine pure, la composition de cette substance nous est inconnue; celle-ci fournissant néanmoins par la saponification de l'acide oléique et de la glycé-

rine, on est en droit de supposer qu'elle possède une constitution analogue à celle des autres glycérides et que, comme eux, elle doit provenir de l'action de l'acide oléique sur la glycérine avec élimination d'un certain nombre d'équivalents d'eau. Ce qu'il y a de certain, c'est que tout récemment M. Berthelot, en faisant réagir en vase clos un mélange d'acide oléique et de glycérine, s'est procuré deux substances bien définies qu'il désigne sous les noms de *monoléine* et *dioléine*, qui présentent la plus exacte ressemblance avec l'oléine naturelle et qui offrent comme elle cette résistance remarquable à la saponification.

La composition de ces corps est exprimée par les formules

Monoléine.... $C^{42}H^{40}O^{8} = C^{36}H^{34}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 2HO$,
Dioléine...... $C^{78}H^{74}O^{12} = 2C^{36}H^{34}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 2HO$.

L'oléine naturelle et les oléines artificielles se décomposent à la distillation sèche, en fournissant, outre des produits gazeux, des hydrocarbures liquides, de l'acide sébacique et de l'acroléine.

L'acide sulfurique, au maximum de concentration, la dédouble en acides sulfoléique et sulfoglycérique.

L'acide nitreux la transforme en une substance isomère qu'on désigne sous le nom d'*élaïdine*.

§ 1373. Les huiles grasses siccatives renferment un glycéride liquide comme l'oléine, extrait de l'huile d'olive ou de l'huile d'amandes douces, mais qui en diffère complétement en ce qu'il jouit de la propriété de se résinifier rapidement au contact de l'air, et en ce qu'il demeure liquide lorsqu'on lui ajoute de l'acide hypoazotique. En outre, ces huiles siccatives fournissent par la saponification un acide entièrement différent de l'acide oléique et qui, de même que le glycéride, tend à se résinifier avec la plus grande facilité. De là l'application de l'huile de lin et des différents produits analogues, soit dans la fabrication des vernis, soit dans la peinture à l'huile.

BENZOYCINES.

§ 1374. M. Berthelot s'est assuré que l'acide benzoïque, par sa réaction sur la glycérine, donne naissance à des résultats entièrement semblables aux précédents. Il a obtenu de cette façon deux

produits, l'un liquide, l'autre solide, et dont la composition est exprimée par les formules

Monobenzoycine. $C^{20}H^{12}O^{8} = C^{14}H^{6}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 2HO$,
Tribenzoycine... $C^{48}H^{20}O^{12} = 3C^{14}H^{6}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 6HO$.

---

§ 1375. Ces synthèses de corps gras neutres, exécutées par M. Berthelot, d'une part, et la séparation des corps gras naturels, d'une autre part, en acides gras et glycérine avec fixation d'un certain nombre d'équivalents d'eau, établissent un rapprochement très-digne d'intérêt entre ces composés et les éthers, et viennent vérifier après plus de quarante années l'hypothèse remarquable établie par M. Chevreul dans le travail véritablement classique qu'il a publié sur ces matières, et qu'on peut considérer à juste titre comme le fondement de la chimie organique. En effet, ces deux sortes de composés se forment, par l'union directe des acides et de l'alcool, ou des acides et de la glycérine, avec séparation des éléments de l'eau. Dans les deux cas, les corps produits sont neutres, et les propriétés de l'acide qu'ils renferment sont entièrement masquées; en outre, ils reproduisent, par les procédés les plus variés, l'acide et l'alcool ou la glycérine, en fixant les éléments de l'eau.

L'action de l'ammoniaque change de même en amides ces deux classes de corps.

De plus, des réactions directes et réciproques établissent l'équivalence de la glycérine et de l'alcool vis-à-vis des acides; on peut, en effet, à volonté, soit décomposer certains éthers par la glycérine et produire un véritable corps gras, soit décomposer un corps gras neutre par l'alcool et former un éther.

Néanmoins, si la glycérine se rapproche de l'alcool par la nature des combinaisons auxquelles les acides donnent naissance dans leur contact avec cette substance, la formule de ces mêmes composés et de plus l'existence de plusieurs combinaisons neutres entre la glycérine et un même acide établissent entre la glycérine et l'alcool une différence entièrement comparable à celle que l'acide phosphorique et l'acide citrique présentent à l'égard des acides azotique et acétique. En effet, tandis que l'alcool ne forme qu'une seule série de combinaisons neutres avec les acides, la glycérine produit trois séries parfaitement distinctes.

La première de ces séries, qui comprend la monoacétine, la monobutyrine, la monostéarine, etc., correspond aux éthers par ses formules, et résulte comme eux de l'action réciproque de l'acide et de la glycérine avec élimination de 2 équivalents d'eau.

La deuxième série, qui comprend la diacétine, la dibutyrine, etc., n'a point de correspondants parmi les éthers.

Enfin la troisième série, qui résulte de l'union de 3 équivalents d'acide et de 1 équivalent de glycérine avec élimination de 6 équivalents d'eau, paraît identique avec les corps gras naturels dont les différens termes possèdent la composition et les propriétés.

Si nous admettons donc avec M. Wurtz que la glycérine dérive de 3 molécules d'eau dans lesquelles le carbure d'hydrogène C^6H^5, groupement triatomique, occupe la place de 3 molécules d'hydrogène, de telle sorte qu'on ait

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} H^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^6 = H^6O^6}_{\text{Eau.}}, \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^6 = C^6H^8O^6}_{\text{Glycérine.}}.$$

Ce produit deviendra dès lors un alcool tribasique, susceptible d'échanger tout ou partie de son hydrogène pour des groupements déterminés, et par suite capable de former avec un même acide trois groupes d'éther définis, résultats qui ont été réalisés de la manière la plus heureuse et la plus féconde par M. Berthelot, et qu'on peut formuler de la manière suivante, en considérant simplement ici comme cas particuliers les chlorhydrines, les acétines et les stéarines :

Ier GROUPE.	IIe GROUPE.	IIIe GROUPE.
$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H^2Cl \end{matrix}\right\} O^4}_{\text{Monochlorhydrine.}}$,	$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ HCl^2 \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Dichlorhydrine.}}$,	$\underbrace{\begin{matrix} C^6H^5 \\ Cl^3 \end{matrix}}_{\text{Trichlorhydrine.}}$,
$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H^2(C^4H^3O^2) \end{matrix}\right\} O^6}_{\text{Monoacétine.}}$,	$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H(C^4H^3O^2)^2 \end{matrix}\right\} O^6}_{\text{Diacétine.}}$,	$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ (C^4H^2O^2)^3 \end{matrix}\right\} O^6}_{\text{Triacétine.}}$,
$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H^2(C^{36}H^{35}O^2) \end{matrix}\right\} O^6}_{\text{Monostéarine.}}$,	$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H(C^{36}H^{35}O^2)^2 \end{matrix}\right\} O^6}_{\text{Distéarine}}$,	$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ (C^{36}H^{35}O^2)^3 \end{matrix}\right\} O^6}_{\text{Tristéarine.}}$.

La glycérine, alcool triatomique, doit également donner trois séries d'ammoniaques qui seraient représentées par les formules

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H^2(AzH^2) \end{matrix}\right\} O^4 = C^6H^9AzO^4, \quad \left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H(AzH^2)^2 \end{matrix}\right\} O^2 = C^6H^{10}Az^2O^2,$$

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ (AzH^2)^3 \end{matrix}\right\} = C^6H^{11}Az.$$

La réalisation de ces produits doit s'effectuer de la manière la plus facile en faisant usage de la méthode de M. Hofmann, c'est-à-dire par l'action réciproque en vases clos d'une dissolution alcoolique d'ammoniaque et des diverses chlorhydrines.

---

§ 1376. Je ne terminerai pas l'histoire des corps gras sans vous dire quelques mots d'un produit particulier qui n'appartient plus à la classe des glycérides, en raison des applications de cette substance dans l'éclairage. C'est le composé qu'on désigne sous le nom de *cétine*.

CÉTINE.

§ 1377. Tous les corps gras naturels ne sont pas formés par des combinaisons glycériques. En effet, on rencontre dans les cavités de la tête d'un grand nombre de cétacés, une substance blanche, cristalline, connue sous le nom de *blanc de baleine* ou de *sperma ceti*, qui renferme une grande quantité d'un principe cristallisable désigné sous le nom de *cétine*.

On peut facilement isoler ce dernier en traitant le blanc de baleine brut par l'alcool, afin d'enlever les matières huileuses. On fait ensuite cristalliser le résidu dans l'alcool absolu et bouillant. Il se dépose par le refroidissement de la liqueur en paillettes nacrées, fusibles à 49 degrés.

Lorsqu'on soumet la cétine à la distillation à l'abri du contact de l'air, elle passe entièrement inaltérée à la température de 360 degrés. Au contact de ce fluide, la décomposition de la cétine est complète; il y a formation d'acide éthalique et de cétène.

Les alcalis dédoublent la cétine en acide éthalique et en éthal, avec le concours de l'eau. Nous avons mis à profit cette propriété pour la préparation de ce produit. Les acides donnent naissance à des résultats semblables sous l'influence de la chaleur.

L'acide azotique attaque lentement la cétine à l'aide de la chaleur avec dégagement de vapeurs nitreuses. Il se produit dans cette circonstance les mêmes acides que ceux qu'on obtient avec le suif, l'huile d'olive et les différents corps gras.

La composition de la cétine est représentée par la formule

$$C^{64}H^{64}O^{4} = C^{32}H^{31}O^{3}, C^{32}H^{33}O.$$

---

§ 1378. Après vous avoir exposé les propriétés générales des substances grasses et fait comprendre le mécanisme de leur constitution, je ne saurais terminer ce chapitre sans vous parler des applications dont elles sont susceptibles, ce que je ne ferai toutefois que d'une manière très-abrégée, cette étude rentrant dans le domaine du Cours de chimie appliquée.

FABRICATION DES BOUGIES.

§ 1379. On emploie depuis un certain nombre d'années à la fabrication des bougies le mélange d'acides margarique et stéarique, qu'on sépare par la saponification des corps gras neutres, à la place de la cire qui servait autrefois à cet usage.

Pour opérer cette saponification, on peut employer soit l'intervention des alcalis, soit l'intervention des acides, soit l'action de la chaleur en présence de l'eau.

Pendant longtemps le premier procédé a été exclusivement appliqué à l'extraction du mélange d'acides stéarique et margarique. A cet effet, on faisait bouillir le corps gras neutre avec un mélange en proportions convenables de chaux caustique et d'eau. On produisait de la sorte un savon calcaire, insoluble, qu'on débarrassait des matières étrangères par des lavages multipliés et qu'on décomposait ensuite au moyen de l'acide sulfurique étendu.

Aujourd'hui l'on peut extraire ces acides gras d'une manière beaucoup plus économique, soit en combinant l'action des acides et la distillation, soit en faisant usage de la distillation seule dans un courant de vapeur d'eau surchauffée. Ces deux derniers cas présentent cet avantage qu'on peut employer les graisses les plus communes, telles que celles des abattoirs, des épluchures de suif, des eaux de lavages des vaisselles et des graisses extraites des

eaux provenant du lavage des laines, substances qu'on ne pourrait traiter par la première méthode.

On introduit ces matières dans de grandes chaudières chauffées à la vapeur, en y ajoutant une quantité d'acide sulfurique concentré dont le poids varie de 6 à 15 pour 100, suivant la nature des corps gras dont on fait usage. La température du mélange est portée à plus de 100 degrés et l'opération prolongée pendant quinze à vingt heures. Au bout de ce temps, la matière, en partie saponifiée, se sépare et vient former une couche huileuse à la surface du liquide. On lave cette couche, puis on la soumet à la distillation dans de vastes alambics, sous l'influence d'un courant de vapeur d'eau qui traverse des tubes chauffés au rouge où elle est soumise à une température de 350 à 400 degrés. Cette vapeur surchauffée est injectée au fond de l'appareil distillatoire, où elle arrive par une espèce de pomme d'arrosoir qui sert à la diviser.

Les produits condensés se séparent ordinairement de l'eau d'une manière immédiate; quelquefois, néanmoins, ils s'y émulsionnent pendant quelques instants.

Les premiers produits distillés sont ordinairement colorés par une sorte d'écume qu'entraîne le courant de vapeur; ceux qui viennent ensuite sont complétement incolores.

Dans la fabrique de M. Wilson, à Londres, les corps gras neutres sont soumis à la distillation, en présence d'un courant de vapeur d'eau surchauffée, sans intervention d'acide sulfurique. On recueille alors dans les récipients un liquide aqueux que surnage une matière huileuse. Cette dernière se concrète par le refroidissement. Quant à la liqueur aqueuse, elle retient en dissolution la glycérine, qu'on peut en séparer par l'évaporation.

Quelle que soit la méthode qu'on ait employée, le mélange d'acides gras est soumis à l'action de la presse, afin d'en séparer la majeure partie de l'acide oléique. Ce dernier est recueilli dans une cuve, où par un abaissement de température on obtient des dépôts de matière solide qui sont ajoutés aux acides gras provenant d'une autre fabrication.

La pression à froid étant terminée, on procède à une deuxième pression qui se fait cette fois à chaud dans une presse hydraulique horizontale, munie de plaques en fer forgé qu'on chauffe au

moyen de la vapeur. Cette deuxième pression détermine l'écoulement d'une nouvelle quantité d'acide oléique.

Les tourteaux blancs qui résultent de cette seconde pression sont un mélange d'acide stéarique et d'acide margarique; on les porte dans une cuve de bois blanc munie à son fond d'un serpentin de plomb. On leur fait subir alors un premier lavage avec de l'eau aiguisée d'acide sulfurique, puis un deuxième lavage à l'eau douce, à laquelle on ajoute des blancs d'œufs battus; on porte enfin lentement la masse à la température de l'ébullition.

L'albumine en se coagulant entraîne mécaniquement toutes les impuretés que le corps gras pouvait tenir en suspension; on obtient alors une matière incolore et limpide, qui se trouve dans un état de pureté suffisant pour être employée directement à la fabrication des bougies.

A cet effet le mélange d'acides margarique et stéarique est versé à l'état liquide dans des moules cylindriques terminés à l'une de leurs extrémités par une sorte de cuvette et à l'autre par une partie conique. L'axe de ce moule est formé par une mèche de coton tressée, fortement imprégnée d'une dissolution d'acide borique qui, en faisant incliner la mèche, facilite tout à la fois la combustion et réduit les cendres à un très-petit volume en les vitrifiant.

Le moulage des acides gras présente d'assez grandes difficultés. Pour réussir, il faut faire fondre complétement la matière et laisser la température s'abaisser graduellement en remuant le corps gras, afin de troubler sa cristallisation. Quand il présente la consistance d'une pâte liquide, on le fait couler dans les moules qui ont été portés à une température voisine de celle du point de fusion de la matière grasse. Les acides gras, passant rapidement de l'état liquide à l'état solide, ne cristallisent point et se moulent exactement sur la paroi interne du moule en présentant une surface parfaitement lisse.

Dans quelques fabriques, on ajoute à la matière grasse 2 ou 3 pour 100 de cire avant de la couler dans les moules, cette addition ayant pour but d'empêcher la cristallisation et de rendre les bougies moins friables.

SAVONS.

§ 1380. Les savons, que connaissaient les anciens ainsi que le prouvent les écrits de Pline, sont de véritables sels résultant de la combinaison des acides gras avec les divers oxydes métalliques. Les savons à base de potasse, de soude et d'ammoniaque possèdent seuls la propriété de se dissoudre dans l'eau; les autres sont insolubles dans ce liquide et peuvent s'obtenir par la méthode des doubles décompositions. Les savons de potasse et de soude sont, en outre, solubles dans l'alcool et l'éther; les autres, sauf quelques rares exceptions, ne s'y dissolvent pas. Les premiers, en raison de leur solubilité, sont les seuls dont on fasse usage dans les arts. Leur consistance est d'autant plus grande, que le point de fusion de la matière grasse qui entre dans leur composition est plus élevé; de plus, l'expérience nous apprend qu'avec une même matière grasse, la soude forme des savons beaucoup plus durs que la potasse.

Les savons durs, ou à base de soude, se préparent avec l'huile d'olive, le suif et diverses autres graisses. En France, on fait généralement usage d'huile d'olive; on emploie le suif, au contraire, en Angleterre, ainsi que dans le nord de l'Europe et de l'Amérique, en raison de l'abondance de cette matière première.

Les savons mous s'obtiennent au moyen des huiles de graines, telles que celles de lin, de chènevis, de colza; on en prépare également avec l'axonge. Ces savons présentent une couleur d'un vert noirâtre, qu'on leur donne soit au moyen du sulfate de cuivre, ou de la dissolution sulfurique d'indigo, soit à l'aide d'un mélange de sulfate de fer, de noix de galle et de campêche; en général, les huiles siccatives donnent des savons plus mous que les huiles non siccatives.

Les savons durs sont employés aux opérations du savonnage. Les savons verts et noirs sont principalement employés pour le foulage et le dégraissage des étoffes de laine. Les savons de toilette se préparent de la même manière que les savons blancs, seulement on évite l'emploi d'un excès d'alcali; on ajoute, en outre, de petites quantités d'huiles essentielles qui servent à les aromatiser.

On obtient des savons transparents, incolores ou colorés, en dissolvant du savon ordinaire bien desséché dans de l'alcool. On maintient le mélange à une douce chaleur, jusqu'à ce que la masse soit parfaitement limpide, puis on arrête alors le feu. La matière liquide abandonnée à elle-même pendant quelques heures pour laisser déposer les produits insolubles est coulée dans des mises en fer-blanc. Ce savon n'acquiert pas immédiatement une transparence parfaite; celle-ci n'atteint son maximum que lorsque le produit est parfaitement sec.

Le savon le plus estimé dans les arts est le savon de Marseille. On le prépare avec des huiles d'olive auxquelles on ajoute quelques centièmes d'huile d'œillette et des soudes caustiques. Les huiles qui conviennent le mieux pour la fabrication de ce savon, sont celles qui possèdent le moins de couleur et contiennent le plus de margarine. Les huiles fraîches fournissent également de meilleurs résultats que les huiles anciennes.

On emploie deux qualités de soude, l'une caustique marquant de 33 à 36 degrés à l'alcalimètre de Decroizilles, l'autre, dite *soude salée,* est mélangée d'une forte proportion de sel marin.

Pour préparer le savon, on introduit dans de grandes chaudières, que l'on remplit au quart environ, des lessives faibles que l'on porte à l'ébullition et dans lesquelles on fait arriver graduellement la matière grasse, en ayant soin d'agiter continuellement le mélange. On ajoute ensuite successivement de la lessive faible et de l'huile jusqu'à ce que la chaudière soit suffisamment chargée. On obtient de la sorte une émulsion renfermant un excès de matière grasse dans une liqueur qui ne contient que très-peu d'alcali libre, mélange qu'on ne peut maintenir uniforme que par un brassage continuel. On y introduit ensuite une lessive plus concentrée, dont l'objet est de convertir le savon avec excès de matière grasse en un savon avec excès d'alcali qui est beaucoup plus soluble. Cette opération, qu'on désigne sous le nom d'*empâtage,* exige en moyenne vingt-quatre heures pour s'accomplir d'une manière complète. On procède alors à l'opération du *relargage* dont le but est de rendre le savon plus alcalin et de le séparer des lessives. A cet effet, on ajoute des soudes salées en agitant continuellement. La pâte homogène et visqueuse se transforme bientôt en grumeaux

qui viennent se rassembler à la surface. Après avoir fait écouler la lessive, on travaille la pâte avec des pelles pour la rendre homogène; on la coule dans des mises; puis, après complet refroidissement, on la débite en morceaux.

On connaît deux sortes de savons, le savon blanc et le savon marbré. Pour obtenir le premier, on délaye la pâte à une température peu élevée dans des lessives faibles et on l'abandonne au repos; les savons d'alumine et de fer se déposent au fond; on enlève alors le savon blanc qui surnage et on le porte dans des mises. Pour obtenir le savon marbré, on ajoute moins de lessive; les savons d'alumine et de fer qui présentent une coloration d'un bleu verdâtre ne se déposent plus alors complétement et se séparent en petites veines qui se disséminent dans toute la masse, simulant ainsi les veines du marbre ordinaire. Les savons marbrés renferment de 30 à 35 pour 100 d'eau en maximum, tandis que les savons blancs en renferment de 40 à 60 pour 100.

On comprend dès lors tout l'avantage qu'a le consommateur d'acheter des savons marbrés, puisqu'à poids égal ils renferment plus de matière utile.

Les acides minéraux, même étendus d'eau, décomposent les savons, s'emparent de leur base et mettent en liberté les acides gras qui viennent nager à la surface de la liqueur.

On met cette action à profit pour déterminer la quantité de matière grasse contenue dans un savon. A cet effet, on pèse exactement 10 grammes de matière sèche que l'on traite par un excès d'acide chlorhydrique bouillant, en ayant soin d'ajouter un poids déterminé de cire; la matière grasse vient alors se rassembler à la surface du liquide sous la forme d'une couche huileuse qui se concrète par le refroidissement; on la lave, on la dessèche, puis on la pèse. En retranchant du poids obtenu le poids de la cire ajoutée, on obtient celui de la matière grasse qui entre dans la composition du savon.

Pour déterminer la quantité d'eau contenue dans un savon, on le divise en raclures très-minces dont on pèse 5 grammes, que l'on soumet dans un courant d'air sec à l'action d'une température de 100 degrés, jusqu'à ce que la matière n'éprouve plus de perte de poids; on détermine alors le poids de la substance sèche. La dif-

férence entre la première et la dernière pesée fait connaître la quantité d'eau qui s'est dégagée par l'évaporation.

Quant à la proportion d'alcali contenue dans un savon, on peut la déterminer facilement à l'aide d'un essai alcalimétrique.

CHAPITRE SOIXANTE-DEUXIÈME.

ALCALIS ORGANIQUES.

Propriétés générales des alcalis organiques naturels. — Alcalis fixes et volatils. — Examen des divers modes d'extraction de ces produits. = Alcalis de l'opium. — Morphine. — Narcotine. = Alcalis des quinquinas. — Quinine et cinchonine. = Alcalis des strychnos. — Brucine et strychnine. = Alcalis des solanées. — Nicotine. = Alcalis des ombellifères. — Conine. = Alcalis artificiels. — Relations qui existent entre ces divers composés et l'ammoniaque. — Divers modes de production de ces composés. — Méthodes de Fritsche, de Zinin, de Fownes, de Wurtz et d'Hofmann. = Examen de quelques alcalis artificiels. — Aniline. — Toluidine. — Xylidine. = Cumidine. = Éthylamine. — Diéthylamine. — Triéthylamine. = Alcalis dérivés de l'oxyde d'ammonium et se rapprochant par leurs caractères de la potasse et de la soude. = Oxydes de tétraméthylammonium et de tétréthylammonium. — Bases analogues aux précédentes dans lesquelles l'azote est remplacé par du phosphore et de l'arsenic. — Triphosphométhyline et triphosphéthyline. — Tétraphosphéthylium et tétraphosphométhylium. — Arsentriméthyle, arsentriéthyle et arsenéthylium. — Bases ammoniacales polyatomiques. — Alcalis dérivés de l'oxyde d'éthylène.

ALCALIS ORGANIQUES.

§ 1381. On donne le nom d'*alcalis organiques* ou d'*alcaloïdes* à des produits retirés du règne organique, ou fabriqués artificiellement à l'aide de procédés que je vous ferai connaître dans ce chapitre, et qui se comportent à l'égard des acides organiques ou minéraux comme de véritables bases salifiables.

Pendant longtemps les chimistes s'étaient imaginés que les différents êtres organisés ne pouvaient élaborer que des composés acides ou neutres, lorsqu'en 1803 Desrone annonça qu'il avait extrait de l'opium un produit doué de caractères alcalins. L'année suivante, Sertuerner et Següin retirèrent simultanément de l'opium une

substance à laquelle ils reconnurent des propriétés alcalines; mais dans la persuasion où l'on était alors que les végétaux et les animaux étaient incapables d'engendrer des produits de nature basique, on pensa que l'alcalinité du produit découvert par les chimistes dont nous venons de rappeler les noms était due à la présence d'une petite quantité d'ammoniaque, et ceux-ci partagèrent eux-mêmes cette conviction. Néanmoins, douze ans plus tard, Sertuerner, ayant repris ses anciennes analyses de l'opium, parvint à isoler de ce produit une substance à laquelle il reconnut des caractères véritablement basiques et dont l'alcalinité ne pouvait être attribuée cette fois aux substances employées à sa préparation.

La matière extraite par Sertuerner jouissant de propriétés toxiques très-énergiques, on rechercha l'existence de composés de nature analogue dans tous les végétaux doués de propriétés vénéneuses, et, il faut l'avouer, dans la plupart des cas on parvint à en isoler des produits parfaitement définis, doués de caractères alcalins. Parmi les chimistes à qui l'on doit la découverte de ces composés basiques naturels, il faut citer en première ligne MM. Pelletier et Caventou, qui dotèrent la thérapeutique de la quinine. Depuis cette époque, on a retiré du règne organique un si grand nombre de produits alcalins, et l'on est parvenu, de plus, à l'aide de méthodes artificielles, à en créer un nombre tellement considérable, qu'aujourd'hui le nombre des alcalis organiques dépasse de beaucoup celui des acides.

§ 1382. Les alcalis organiques agissent tous d'une manière énergique sur l'économie animale. Ce sont pour la plupart de violents poisons, mais qui, pris à faibles doses, peuvent produire des effets véritablement héroïques dont la thérapeutique a su tirer un excellent parti.

Ces composés se comportent comme la potasse ou la soude à l'égard des réactifs colorés; par leur manière d'être, ils se rapprochent considérablement de l'ammoniaque. Ils saturent parfaitement les acides les plus puissants par simple mélange, et fournissent des sels qui obéissent aux lois générales que nous avons établies à l'égard des sels formés par les oxydes métalliques.

Les alcalis végétaux sont liquides ou solides; on n'en connaît pas de gazeux.

La plupart sont fixes, mais il en est quelques-uns qui se volatilisent tout entiers sans éprouver la moindre altération.

Ceux qui sont solides peuvent, lorsqu'on les place dans des conditions convenables, cristalliser sous des formes très-nettes.

Ils ne s'altèrent pas dans l'air à la température ordinaire, qu'il soit sec ou humide.

Le chlore, le brome et l'iode les modifient en donnant naissance à de simples phénomènes de substitution.

L'eau dissout quelques-unes de ces matières; il en est d'autres, au contraire, sur lesquelles elle n'a pas d'action sensible.

L'alcool les dissout, surtout à chaud, et les abandonne, par le refroidissement ou mieux par évaporation spontanée, sous forme de cristaux bien déterminés.

Pour la tendance à s'unir aux acides, elles viennent après les alcalis, la magnésie et l'ammoniaque.

Les sulfates, azotates, chlorhydrates, acétates de ces bases, sont généralement solubles; les tartrâtes, oxalates et gallates sont d'ordinaire insolubles.

§ 1383. On peut diviser les bases organiques naturelles en trois classes bien distinctes.

La première comprendra les bases fixes qui, peu solubles dans l'eau, se dissolvent abondamment dans l'alcool.

Nous placerons dans la seconde celles qui, fixes comme les précédentes, sont tout à la fois solubles dans l'eau et l'alcool.

Enfin dans la troisième viendront se ranger les bases volatiles; celles-ci sont remarquables en ce que pour la plupart elles sont dépourvues d'oxygène.

Les bases de la première classe sont en général engagées dans des combinaisons salines : telles sont la quinine, qu'on trouve en combinaison dans le quinquina avec l'acide quinique, et la morphine, qui dans l'opium est unie à l'acide méconique. En traitant la portion du végétal qui contient la combinaison saline après l'avoir préalablement divisée soit par de l'acide chlorhydrique, soit par de l'acide sulfurique suffisamment dilués et bouillants, on dissout l'alcali végétal. En versant ensuite soit de l'ammoniaque, soit un lait de chaux dans la liqueur qui retient le chlorhydrate ou le sulfate en dissolution, on expulse la base organique, qui se précipite entraînant avec elle quelques substances terreuses ainsi

que des matières colorantes. En reprenant le dépôt par de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique étendus, on sépare une matière résineuse, ainsi que la majeure partie de la matière colorante. La dissolution, soumise à l'évaporation, laisse déposer des cristaux qu'on purifie par une compression entre des doubles de papier buvard et par de nouvelles cristallisations. Une fois qu'on s'est procuré le sel incolore et nettement cristallisé, on le redissout dans l'eau, puis on décompose la dissolution par un léger excès d'ammoniaque; la base se précipite alors, on la jette sur un filtre, on la lave à l'eau distillée, puis on la dissout dans l'alcool concentré qui l'abandonne finalement sous forme de cristaux.

Il n'existe pas de méthode générale pour isoler les bases de la deuxième classe. On cherche ordinairement à les faire entrer ou dans des combinaisons insolubles ou dans des combinaisons qui cristallisent avec facilité. A-t-on uni la base à l'acide sulfurique, on décompose le sel par l'eau de baryte; l'a-t-on combinée à l'acide chlorhydrique, on fait intervenir l'oxyde d'argent; l'a-t-on transformée en oxalate, on ajoute une quantité convenable de chaux. Dans tous les cas on forme une combinaison insoluble dans l'eau, tandis que la base, mise en liberté, reste dissoute dans ce liquide et peut en être séparée par l'évaporation.

On peut se procurer avec la plus grande facilité les bases de la troisième classe en distillant le végétal ou les organes du végétal qui les contient avec une eau faiblement alcaline. Pour nous faire mieux comprendre, supposons qu'il s'agisse d'extraire le principe alcalin du tabac qu'on désigne sous le nom de *nicotine*. Cette substance n'existe pas à l'état libre dans le tabac, elle s'y trouve unie à l'acide malique, avec lequel elle forme une combinaison soluble. Si donc on hache les feuilles de ce végétal et qu'on en prépare une infusion avec de l'eau bouillante, celle-ci fournira par l'évaporation un extrait fortement chargé de malate de nicotine. Cette matière sirupeuse étant soumise à la distillation, dans une cornue de verre, avec une lessive concentrée de potasse, laisse dégager une vapeur très-alcaline qu'on peut condenser dans un récipient refroidi. On obtient de la sorte une liqueur aqueuse extrêmement riche en nicotine. Soumet-on ce produit à une nouvelle distillation, en introduisant la boule d'un thermomètre au milieu du liquide, on verra la température s'élever graduellement jusqu'à

250 degrés. Si l'on change de récipient dès que ce terme est atteint, on recueille un liquide incolore, doué d'une odeur forte toute particulière, jouissant de propriétés alcalines très-prononcées, et qui constitue la nicotine parfaitement pure.

On peut également obtenir cette nicotine en introduisant dans un flacon l'infusion de feuilles de tabac amenée à consistance sirupeuse avec des fragments d'hydrate de potasse et de l'éther. Si l'on agite fortement et à plusieurs reprises le mélange de ces matières, la potasse décompose le sel nicotique, met en liberté la nicotine, et celle-ci, se trouvant en présence de l'éther, s'y dissout préférablement à l'eau. Si l'on décante la dissolution éthérée, puis qu'on la distille au bain-marie, le résidu représentera de la nicotine légèrement hydratée, qu'on purifiera par une nouvelle distillation.

§ 1384. Nous n'examinerons d'une manière particulière qu'un très-petit nombre d'alcalis naturels, et seulement pour vous donner une idée des allures de ces composés sur la constitution desquels nous n'avons encore que des idées très-imparfaites, tandis que j'appellerai toute votre attention sur les alcalis artificiels dont la nature bien connue nous promet de jeter une vive lumière sur la constitution des alcaloïdes naturels.

ALCALIS DE L'OPIUM.

§ 1385. Il existe dans l'opium un grand nombre de bases organiques combinées, soit à l'acide méconique, soit à certains acides minéraux. La composition de ces différents alcalis est représentée par les formules suivantes :

Morphine	$C^{34}H^{19}AzO^{6}$,
Codéine................	$C^{36}H^{21}AzO^{6}$,
Thébaïne.	$C^{38}H^{31}AzO^{6}$,
Papavérine.	$C^{40}H^{21}AzO^{8}$,
Narcotine	$C^{46}H^{25}AzO^{14}$,
Narcéine................	$C^{46}H^{29}AzO^{18}$.

Nous n'examinerons ici, et encore d'une manière très-sommaire, que la morphine et la narcotine.

MORPHINE. Éq. = 3562,5 ou 285.

§ 1386. Plusieurs procédés ont été proposés pour l'extraction de la morphine. Comme cette description nous entraînerait beaucoup trop loin et serait en dehors du cadre de ce Cours, nous nous contenterons de faire connaître les principales propriétés de cette substance.

La morphine cristallise en prismes incolores, transparents, appartenant au système rhombique. Elle est inodore et possède une saveur d'une amertume très-persistante.

Elle est à peine soluble dans l'eau froide; 500 parties d'eau bouillante dissolvent 1 partie de morphine et l'abandonnent presque en entier à l'état cristallin par le refroidissement. L'alcool la dissout en plus forte proportion, surtout à chaud. L'éther et les huiles essentielles n'en dissolvent que des traces, ce qui permet de la séparer de la narcotine.

Les cristaux de morphine fondent par la chaleur, dégagent 2 équivalents d'eau de cristallisation et se prennent par le refroidissement en une masse radiée. Par une plus forte chaleur, elles se charbonnent.

L'acide iodique, même en dissolution très-étendue, est réduit par la morphine; il en résulte une coloration brune ou jaune, par suite de la séparation de l'iode. Le nitrate d'argent et le chlorure d'or sont facilement réduits par cette base.

Les sels de peroxyde de fer éprouvent de la part de la morphine une réduction tout à fait caractéristique; ils prennent une coloration d'un bleu foncé.

L'acide azotique concentré colore la morphine en rouge orangé; cette teinte passe graduellement au rouge. Le produit qu'on obtient dans cette réaction jouit de propriétés acides et fournit un alcali volatil quand on la distille avec de la potasse.

Chauffée avec un excès d'hydrate de potasse solide à la température de 200 degrés, la morphine laisse également dégager un liquide alcalin contenant de la méthylamine.

La morphine s'unit à tous les acides, et forme avec la plupart des produits nettement cristallisés.

La composition de la morphine est exprimée par la formule

$$C^{34}H^{19}AzO^{6}.$$

NARCOTINE.

§ 1387. La narcotine cristallise en prismes droits à base rhombe ou en aiguilles aplaties, incolores et brillantes; elle est insoluble dans l'eau froide, très-peu soluble dans l'eau bouillante. Elle est peu soluble dans l'alcool et l'éther, qui la dissolvent toutefois en proportion beaucoup plus considérable que la morphine.

La narcotine fond à 170 degrés. Si on la laisse refroidir lentement, elle cristallise; si le refroidissement est brusque, elle donne une masse amorphe. A 220 degrés elle se boursoufle, dégage de l'ammoniaque et laisse un résidu acide. Chauffée à 200 degrés avec de l'eau, dans un tube scellé à la lampe, elle se dissout en donnant un liquide jaune-rougeâtre, doué d'une forte saveur amère. L'acide azotique étendu dissout la narcotine à froid sans la décomposer. Si l'on porte la liqueur à 50 degrés, la narcotine se décompose complétement; il se précipite des flocons cristallins d'une substance particulière, tandis que la liqueur retient en dissolution un grand nombre de substances bien définies. Remplace-t-on l'acide étendu par de l'acide concentré, la réaction est violente, même à froid; d'abondantes vapeurs rutilantes se dégagent, ainsi que du nitrite de méthyle, on obtient en outre une matière résinoïde de couleur rougeâtre qui reste comme résidu.

La potasse en dissolution étendue n'exerce aucune action sur la narcotine, même à la température de l'ébullition; en dissolution concentrée, elle la transforme en un acide qu'on désigne sous le nom d'*acide narcotique* et qui ne paraît différer de la narcotine que par les éléments de l'eau.

Lorsqu'on chauffe de la narcotine à 220 degrés avec de l'hydrate de potasse solide, elle se décompose et fournit un liquide doué de propriétés alcalines très-prononcées, qui renferme de l'ammoniaque, de la méthylamine, de l'éthylamine ou de la propylamine, suivant la composition de la narcotine employée. On a constaté, en effet, dans l'opium l'existence de quatre narcotines différentes dont les compositions sont exprimées par les formules

$$C^{42}H^{21}NO^{14},$$
$$C^{44}H^{23}NO^{14},$$
$$C^{46}H^{25}NO^{14},$$
$$C^{48}H^{27}NO^{14}.$$

Ces quatre substances sont, comme on voit, parfaitement homologues : la première donne de l'ammoniaque, et les autres les différents homologues de cette substance.

La narcotine, soumise à diverses influences oxydantes, se transforme en un acide que MM. Wöhler et Liebig ont désigné sous le nom d'*acide opianique*, et en une base à laquelle ils ont donné le nom de *cotarnine*.

Cette réaction s'exprime au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^{46}H^{25}AzO^{14}}_{\text{Narcotine.}} + 4O = \underbrace{C^{26}H^{13}AzO^{6}}_{\text{Cotarnine.}} + \underbrace{C^{20}H^{10}O^{10}}_{\text{Ac. opianique.}} + 2HO.$$

Il se dégage, en outre, quelquefois de l'acide carbonique qui paraît provenir d'une réaction secondaire. Cet acide opianique, qui cristallise avec la plus grande facilité, se transforme sous l'influence de l'acide sulfureux en un produit désigné sous le nom d'*acide opianosulfureux*, dont la composition est exprimée par la formule

$$C^{20}H^{8}O^{8}S^{2}O^{4},$$

qui ne diffère de celle de l'acide opianique qu'en ce que 2 équivalents d'eau s'y trouvent remplacés par 2 équivalents d'acide sulfureux.

Si l'on remplace l'acide sulfureux par de l'acide sulfhydrique, il ne se produit rien à froid ; mais porte-t-on la liqueur à 70 degrés, elle se trouble fortement et laisse déposer un produit qui présente l'aspect du soufre précipité. Celui-ci se dissout dans l'alcool. La dissolution, abandonnée à l'évaporation spontanée, laisse déposer des prismes déliés de couleur jaune, jouissant de propriétés acides, qu'on désigne sous le nom d'*acide sulfopianique* et dont la composition est exprimée par la formule

$$C^{20}H^{10}S^{2}O^{8}.$$

La narcotine, dans son contact avec les réactifs, donne d'autres produits de dérivation que nous n'examinerons pas ici par suite du cadre restreint de ce Cours.

La narcotine, ainsi que la morphine, constituent deux produits excessivement vénéneux ; cette dernière forme, de même que la morphine, des sels qui cristallisent avec la plus grande facilité.

ALCALIS DES QUINQUINAS.

§ 1388. Les quinquinas fournissent plusieurs produits alcalins, savoir : la *cinchonine* et ses isomères, dont la composition est représentée par la formule

$$C^{40}H^{24}Az^2O^2;$$

la *quinine* et ses isomères, dont la composition est exprimée par la formule

$$C^{40}H^{24}Az^2O^4;$$

enfin l'*aricine* ou *cinchonine*, dont la composition est exprimée par la formule

$$C^{46}H^{26}Az^2O^8.$$

Ces différents alcalis existent dans les quinquinas en combinaison avec l'acide quinique et l'acide quinotannique. La cinchonine est particulièrement contenue dans les quinquinas gris; la quinine existe principalement dans les quinquinas jaunes; enfin les quinquinas rouges paraissent contenir ces deux bases en proportions à peu près égales.

La quinine et la cinchonine diffèrent l'une de l'autre, sous un grand nombre de rapports, notamment par la cristallisation et par leur manière d'être avec l'éther, ce liquide dissolvant la quinine en très-forte proportion, tandis qu'il ne dissout pas sensiblement la cinchonine. Enfin la coloration verte que présente la quinine, sous l'influence de l'ammoniaque et de l'eau chlorée, sépare très-nettement cette base de la cinchonine.

Il est une réaction que présentent toutes les bases de ce groupe, c'est de se dédoubler, sous l'influence de l'hydrate de potasse solide et de la chaleur, en un liquide huileux alcalin, désigné par M. Gerhardt, à qui l'on en doit la découverte sous le nom de *quinoléine*, et qu'on a retrouvé depuis dans les produits de la distillation du goudron de houille.

Les alcalis des quinquinas forment avec les acides des sels généralement cristallisables et bien définis.

ALCALIS DES STRYCHNOS.

§ 1389. On a découvert dans les différentes espèces de Strychnos, telles que la noix vomique, la fausse angusture, le bois de couleuvre, l'upas-tienté, la fève de Saint-Ignace, etc., deux alcalis qui paraissent y exister en combinaison avec un acide particulier, qu'on désigne sous le nom d'*acide igasurique*. Ces deux bases, qu'on désigne sous les noms de *strychnine* et de *brucine*, sont représentées par les formules suivantes :

Strychnine........ $C^{42}H^{22}Az^2O^4$,
Brucine.......... $C^{46}H^{26}Az^2O^8$.

Ces deux bases se distinguent facilement l'une de l'autre à l'aide des deux réactions suivantes : la brucine se colore fortement en rouge de sang par l'addition de l'acide nitrique, tandis que la strychnine ne se colore pas. L'eau chlorée précipite en blanc les solutions de strychnine sans les colorer, tandis qu'elle colore fortement les dissolutions de brucine.

Distillée avec de l'hydrate de potasse, la strychnine laisse dégager de la quinoléine.

La brucine, traitée par l'acide nitrique concentré, est vivement attaquée, même à froid ; il se produit un composé nitré de couleur rouge foncé, tandis qu'il se dégage du nitrite de méthyle.

Distillée avec un mélange d'acide sulfurique étendu et de peroxyde de manganèse, la brucine dégage des vapeurs inflammables, de l'acide formique et un liquide aromatique brûlant avec une flamme d'un bleu pâle qui paraît être de l'esprit-de-bois. La strychnine ne donne rien de semblable.

L'action toxique de la brucine est moins prompte et moins énergique que celle de la strychnine.

ALCALIS DES SOLANÉES.

NICOTINE. Éq. = 2025,0 ou 162.

§ 1390. Nous n'en examinerons qu'un seul, mais avec quelques détails, en raison de son importance, c'est la nicotine. Nous ne reviendrons pas sur son mode de préparation, que nous avons décrit plus haut d'une manière suffisamment étendue, § 1383;

nous indiquerons seulement ici, sous forme de tableau, d'après le travail important de M. Schlœsing, les proportions de nicotine contenues dans les différents tabacs de France et d'Amérique.

Noms des tabacs	Nicotine pour 100 parties de tabac sec.
Lot........................	7,96
Lot-et-Garonne.............	7,34
Nord.......................	6,58
Ille-et-Vilaine............	6,29
Pas-de-Calais..............	4,94
Alsace.....................	3,21
Virginie...................	6,87
Kentucky...................	6,09
Maryland...................	2,29
Havane......... moins de	2,00

Il résulte de l'inspection des nombres contenus dans ce tableau que les tabacs corsés employés à la fabrication de la poudre, tels que le Lot, le Lot-et-Garonne et le Virginie, sont ceux qui renferment le plus de nicotine, tandis que les tabacs légers, tels que le Maryland, qui sont employés comme tabacs à fumer, contiennent comparativement une proportion beaucoup moindre de cette substance. C'est à la présence de la nicotine que le tabac à priser doit sa force et son montant aux sels ammoniacaux.

§ 1391. A l'état de pureté et au moment où elle vient d'être préparée, la nicotine est un liquide incolore et qui demeure tel, tant qu'on le conserve dans des tubes bouchés; mais au contact de l'air elle prend bientôt une teinte ambrée qui finit par devenir d'un brun foncé. Son odeur est âcre et sa saveur brûlante; ses vapeurs sont tellement irritantes, qu'on a peine à respirer dans une pièce où l'on en a vaporisé quelques gouttes. Sa densité est de 1,024; la densité de sa vapeur est de 5,607. C'est une substance excessivement vénéneuse et qu'on ne peut guère comparer, sous ce rapport, qu'à l'acide cyanhydrique.

Elle est très-soluble dans l'eau froide; la solution se trouble quand on la porte à l'ébullition. Elle se dissout très-bien dans l'alcool, l'éther et les huiles grasses. Elle est fort hygrométrique; elle bout à 250 degrés, en s'altérant légèrement. Sa vapeur brûle

avec une flamme blanche, fuligineuse, à la manière des huiles essentielles.

La nicotine dissout à chaud le soufre et ne dissout pas le phosphore.

La solution aqueuse de nicotine est fortement alcaline; elle précipite en blanc le sublimé corrosif, l'acétate de plomb, le protochlorure et le bichlorure d'étain, les sels de zinc.

Avec le sulfate de manganèse elle donne également un précipité blanc qui ne tarde pas à brunir au contact de l'air; elle précipite en jaune-serin le bichlorure de mercure et en bleu l'acétate de cuivre. Ce dernier précipité se dissout dans un excès de nicotine en formant une liqueur bleue analogue à celle que produit l'ammoniaque.

La nicotine détermine dans la solution du chlorure d'or un précipité jaune-rougeâtre très-soluble dans un excès de réactif.

Une infusion de tannin précipite abondamment cette base en blanc.

Les acides se combinent directement avec la nicotine, avec dégagement de chaleur. Ces sels sont généralement déliquescents et, par suite, cristallisent avec difficulté. Le chlore, le brome et l'iode l'attaquent énergiquement en donnant naissance à des produits cristallisables dont la composition n'est pas connue.

La composition de la nicotine est représentée par la formule

$$C^{20}H^{14}Az^{2} = 4 \text{ vol. vap.}$$

Cet alcali paraît appartenir à la classe des diamines.

ALCALIS DES OMBELLIFÈRES.

CONINE. Éq. = 1562,5 ou 125.

§ 1392. Nous n'examinerons également qu'un seul de ces alcalis, c'est celui qu'on trouve dans la ciguë (*Conium maculatum*). On le rencontre dans toutes les parties du végétal, mais plus particulièrement dans les fruits avant leur entière maturité.

La conine s'obtient en distillant avec une solution de potasse les fruits de la ciguë préalablement écrasés, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs alcalines. Le produit de la distillation renferme, outre la conine, une huile neutre et de l'ammoniaque. On

saturé le produit de la condensation par l'acide sulfurique dilué, on enlève l'huile neutre, on évapore à sec à l'aide d'une douce chaleur, et l'on reprend le résidu par l'alcool froid qui ne dissout que le sulfate de conine; on décompose enfin ce sel par la potasse qui met la conine en liberté. On purifie cette dernière soit par la distillation, soit en la traitant par l'éther; cette matière s'altère rapidement et ne peut être conservée que dans des tubes ou des flacons parfaitement bouchés.

La conine est un liquide incolore, d'apparence oléagineuse, plus léger que l'eau; sa densité est de 0,89. Son odeur pénétrante est fort désagréable; elle bout vers 170 degrés, s'altère rapidement à l'air en produisant une substance résineuse et de l'acide butyrique.

De même que la nicotine, elle se dissout en plus forte proportion dans l'eau froide que dans l'eau chaude; l'alcool, l'éther, les huiles grasses et volatiles la dissolvent en toute proportion.

Elle se combine avec les acides et forme des sels qui cristallisent avec beaucoup de difficulté. Ceux-ci s'altèrent promptement à l'air à la manière de la base libre. Le gaz chlorhydrique sec communique à la conine une coloration pourpre qui passe graduellement à l'indigo foncé.

Sous l'influence de corps oxydants, tels que l'acide azotique ou bien un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, la conine est attaquée très-énergiquement; il se produit dans toutes ces réactions une certaine quantité d'acide butyrique.

La composition de la conine est exprimée par la formule

$$C^{16}H^{15}Az = 4 \text{ vol. vap.}$$

---

§ 1393. En soumettant à la distillation sèche des matières azotées soit seules, soit mélangées avec des alcalis caustiques (potasse ou soude), on obtient des liquides volatils doués de propriétés basiques très-manifestes, et dont il est impossible de méconnaître les analogies avec les alcalis volatils élaborés par les végétaux.

La première substance basique produite artificiellement, l'une de celles qui fixeront le plus particulièrement notre attention, en ce qu'on peut la considérer comme un véritable type, est l'aniline, obtenue par M. Fritsche, en soumettant à la distillation sèche un mélange

d'hydrate de potasse solide et d'indigo. Cette découverte fut bientôt suivie de celle de la quinoléine, que de son côté M. Gerhardt obtint en distillant avec de la potasse caustique la quinine, la cinchonine et la strychnine, et que M. Hofmann retrouva plus tard au nombre des bases existantes dans les produits de la distillation du goudron de houille. La distillation de la pipérine m'a fourni pareillement une base douée de propriétés alcalines très-prononcées, mais qu'on ne saurait rattacher par sa composition à la matière primitive.

La production d'alcalis artificiels, obtenus par l'action réciproque de la potasse et de certains produits azotés, tout en prouvant qu'on peut engendrer par des procédés en dehors de ceux dont dispose la nature des composés analogues à ceux que les végétaux sont susceptibles d'élaborer sous l'influence de la force vitale, ne nous permettait cependant de nous rendre aucun compte de la constitution de ces produits, lorsque les expériences de Laurent et de Zinin vinrent élucider la question.

Le premier observa qu'en chauffant dans un tube scellé à la lampe un mélange d'ammoniaque et d'hydrate de phényle, ces deux corps engendraient par leur action mutuelle de l'eau, plus une substance basique, présentant l'identité la plus complète avec l'aniline de Fritsche. La formation de l'aniline, dans une circonstance analogue à celle où se produisent les amides, conduisit donc Laurent à l'envisager comme appartenant à cette classe de produits. En effet, on aurait

$$\underbrace{C^{12}H^5O,\ HO}_{\text{Hydrate de phényle.}} + AzH^3 = \underbrace{C^{12}H^5,\ AzH^2}_{\text{Aniline.}} + 2HO.$$

Le mode de production de l'aniline imaginé presque à la même époque par Zinin vint confirmer pleinement cette manière de voir. Lorsqu'on traite la benzine par de l'acide nitrique fumant, il se produit, comme nous le verrons bientôt, une huile pesante, douée d'une forte odeur d'amandes amères, à laquelle on donne le nom de *nitrobenzine*, et qui n'en diffère qu'en ce qu'une molécule de vapeur nitreuse a pris la place d'une molécule d'hydrogène. La composition de ce produit est exprimée par la formule

$$C^{12}H^5(AzO^4).$$

Fait-on réagir de l'acide sulfhydrique, ou mieux du sulfhydrate d'ammoniaque sur une dissolution alcoolique de cette substance, on voit bientôt se former un dépôt abondant de soufre, l'odeur de la nitrobenzine disparaît complétement, et l'on obtient une matière huileuse, volatile, soluble dans les acides, avec lesquels elle forme des combinaisons cristallisables et qui présente l'identité la plus complète avec l'aniline. La formation de l'aniline au moyen de cette méthode s'explique à l'aide de l'équation

$$C^{12}H^{5}(AzO^{4}) + 6SH = 4HO + 6S + C^{12}H^{5}AzH^{2},$$

le résidu AzH^2 prenant la place de la vapeur nitreuse dans la nitrobenzine, pour engendrer la nouvelle substance. Ces deux modes de production de l'aniline concourent donc à jeter le jour le plus vif sur sa constitution.

Or ce fait n'est point particulier à la nitrobenzine, et M. Zinin a fait voir que par l'action de l'acide sulfhydrique sur les divers produits azotés résultant de la substitution d'un équivalent de vapeur nitreuse à l'hydrogène de certains hydrocarbures, on donne naissance à de véritables bases présentant les analogies les plus étroites avec l'ammoniaque.

En représentant, en effet, par

$$C^{2m}H^{2n}$$

un carbure d'hydrogène quelconque, et, par suite, par

$$C^{2m}H^{2n-1}(AzO^{4}).$$

le produit nitreux qui résulte de l'action de l'acide azotique fumant, la formation de l'alcali correspondant pourra s'exprimer au moyen de l'équation générale suivante :

$$C^{2m}H^{2n-1}(AzO^{4}) + 6SH = 4HO + 6S + C^{2m}H^{2n-1}AzH^{2}.$$

§ 1394. La réaction fort remarquable que l'on doit à Zinin et qui découle tout naturellement de la manière dont se comporte l'acide sulfhydrique à l'égard des oxacides de l'azote, qu'il convertit en ammoniaque, tout en nous faisant connaître la constitution exacte de ces produits, nous fournit donc un moyen précieux de produire un nombre considérable d'alcalis organiques.

Plus tard M. Wurtz découvrit une source d'alcaloïdes nou

moins intéressante, et qui vint établir les liens incontestables de parenté qui rattachent ces divers composés à l'ammoniaque.

On savait depuis longtemps que lorsqu'on fait agir une lessive concentrée de potasse sur l'acide cyanique, celui-ci se décompose en produisant du carbonate de potasse et laissant dégager de l'ammoniaque pure, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$C^2HAzO^2 + 2(KO, HO) = 2(CO^2, KO) + AzH^3.$$

En remplaçant l'acide cyanique par les éthers correspondants, cyanate de méthyle, d'éthyle et d'amyle, M. Wurtz a donné naissance à de véritables ammoniaques composées dont les analogies avec l'ammoniaque sont tellement considérables, qu'on a dû plus d'une fois les confondre avec elle, avant cette remarquable découverte. La formation de ces produits, dans les circonstances que nous venons d'indiquer, peut s'exprimer de la manière la plus nette à l'aide des équations suivantes :

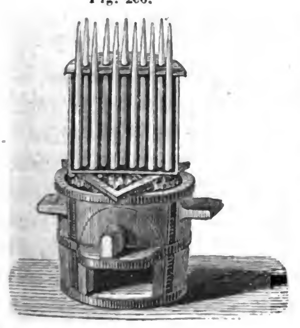
$$\underbrace{C^4H^3AzO^2}_{\text{Cyanate de méthyle.}} + 2(KO, HO) = 2(CO^2, KO) + C^2AzH^5.$$

$$\underbrace{C^6H^5AzO^2}_{\text{Cyanate d'éthyle.}} + 2(KO, HO) = 2(CO^2, KO) + C^4AzH^7.$$

$$\underbrace{C^{12}H^{11}AzO^2}_{\text{Cyanate d'amyle.}} + 2(KO, HO) = 2(CO^2, KO) + C^{10}AzH^{13}.$$

M. Hofmann parvint presque en même temps à reproduire ces curieuses substances par une autre voie qui mit en relief d'une manière plus nette encore leur constitution. Cette méthode consiste à faire réagir dans des tubes scellés à la lampe et plongés dans un bain-marie, ainsi que le représente la *fig.* 266, des mélanges des éthers bromhydriques ou iodhydriques des divers alcools, avec des dissolutions alcooliques d'ammoniaque. La réaction s'accomplit très-nettement et d'une manière rapide à 100 degrés, en fournis-

Fig. 266.



sant des produits cristallisés qui sont des combinaisons de l'acide bromhydrique ou iodhydrique avec la nouvelle substance alcaline formée.

La production de ces composés s'explique au moyen des équations

$$\underbrace{C^2H^3Br}_{\text{Bromure de méthyle.}} + AzH^3 = \underbrace{BrH,\ C^2H^3,\ AzH^2.}_{\text{Bromhydrate de méthyliaque.}}$$

$$\underbrace{C^4H^5Br}_{\text{Bromure d'éthyle.}} + AzH^3 = \underbrace{BrH,\ C^4H^5,\ AzH^2.}_{\text{Bromhydrate d'éthyliaque.}}$$

§ 1395. On avait formulé, relativement à la constitution des alcalis organiques, deux théories dont l'une, due à Berzelius, consistait à considérer ces composés comme des combinaisons conjuguées d'ammoniaque avec différents radicaux renfermant du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote, dans lesquels le caractère distinctif de l'ammoniaque n'aurait subi que de faibles modifications. Dans l'autre hypothèse, due à Liebig, il n'existerait pas d'ammoniaque dans ces composés, mais ils dériveraient de cette substance par l'élimination de 1 équivalent d'hydrogène de l'ammoniaque à l'état d'eau, d'acide chlorhydrique ou de toute autre combinaison, provenant de l'action d'oxydes ou de chlorures électronégatifs sur cette ammoniaque et substitution du résidu AzH^2. Les faits que nous venons de rapporter donnent complétement gain de cause à cette dernière hypothèse, du moins en ce qui concerne les alcalis ternaires, naturels ou artificiels exempts d'oxygène.

M. Hofmann est allé plus loin, et il a fait voir qu'on peut enlever successivement à l'ammoniaque les 3 équivalents d'hydrogène qu'elle renferme et les remplacer par des groupements binaires, sans lui faire perdre ses propriétés fondamentales. Il a constaté, par exemple, qu'on peut introduire successivement dans l'ammoniaque 1, 2 ou 3 équivalents d'éthyle, à la place de 1, 2 ou 3 équivalents d'hydrogène, et produire des composés qui se confondent complétement avec l'ammoniaque par l'ensemble de leurs propriétés. On pourrait également remplacer successivement chaque équivalent d'hydrogène par un groupement différent, méthyle, éthyle,

amyle, etc. On aurait ainsi :

Ammoniaque........... $Az \begin{cases} H \\ H \\ H \end{cases}$

Bases amidogénées...... $Az \begin{cases} H \\ H \\ X \end{cases}$

Bases imidogénées ...... $Az \begin{cases} H \\ X \\ Y \end{cases}$

Bases nitrilées.......... $Az \begin{cases} X \\ Y \\ Z \end{cases}$

Quant à la constitution des bases organiques non volatiles, elle présente probablement des différences considérables. Les expériences récentes de M. Wurtz démontrent qu'on peut obtenir artificiellement des bases oxygénées présentant une grande ressemblance avec les alcalis oxygénés naturels par le simple accouplement d'un composé ternaire avec l'ammoniaque, et produire ainsi de véritables ammoniaques conjuguées dans le sens qu'y attachait Berzelius. Nous y reviendrons plus loin avec quelques développements.

§ 1396. Après vous avoir énuméré les différentes méthodes à l'aide desquelles on peut engendrer ces bases volatiles si nombreuses, et vous avoir fait comprendre comment, à l'aide de cette génération même, on peut se rendre compte de leur véritable nature, je vais vous décrire les propriétés générales de quelques-uns de ces composés en particulier, en choisissant ceux dont les propriétés sont les mieux connues, et qui présentent le plus d'intérêt. Je vous ferai voir également qu'on peut faire dériver de l'hydrogène phosphoré, de l'hydrogène arsénié, de l'hydrogène antimonié, corps analogues à l'ammoniaque, des composés qui présentent les ressemblances les plus frappantes avec les dérivés ammoniacaux, et qui n'en diffèrent qu'en ce que l'azote s'y trouve remplacé par du phosphore, de l'arsenic ou de l'antimoine.

PREMIER GROUPE.

Alcalis de la forme........ $C^{2m}H^{2m+3}Az$,
Correspondant aux alcools. $C^{2m}H^{2m+2}O^2$.

ÉTHYLAMINE. Éq. = 562,5 ou 45.

§ 1397. Ce produit se prépare soit en distillant de l'éther cyanique avec de la potasse, soit en faisant réagir l'éther bromhydrique sur une dissolution alcoolique d'ammoniaque. Dans le premier cas, il se forme de l'éthylamine libre, qu'on recueille dans de l'acide chlorhydrique; la dissolution saline est évaporée à sec et le sel purifié par des cristallisations dans l'alcool. Dans le deuxième cas, l'éthylamine existe en combinaison avec l'acide bromhydrique.

Pour isoler la base à l'état de pureté de l'un ou de l'autre de ces sels, on les distille avec de la potasse solide en faisant arriver les vapeurs dans un petit matras, entouré d'un mélange de glace et de sel.

§ 1398. Ainsi préparée, l'éthylamine est un liquide incolore, très-mobile, qui bout à 18°,7 et ne se solidifie pas dans un mélange d'acide carbonique et d'éther. Sa densité est de 0,696 à 8 degrés. La densité de sa vapeur est de 1,57.

Cette matière possède une odeur ammoniacale des plus vives et qu'on tendrait à confondre avec l'ammoniaque elle-même; sa causticité ne peut guère être comparée qu'à celle de la potasse. Elle bleuit le tournesol rougi, sature complétement les acides les plus énergiques, et détermine une douleur des plus vives lorsqu'on la dépose sur la langue, les lèvres ou toute autre partie molle du corps.

Elle s'enflamme par l'approche d'un corps en combustion et brûle avec une flamme jaunâtre.

Elle se mêle en toute proportion à l'eau, en s'échauffant notablement. L'ébullition la chasse en totalité.

La dissolution d'éthylamine se comporte à l'égard des sels métalliques à la manière de l'ammoniaque. La seule différence consiste en ce qu'elle jouit, contrairement à l'ammoniaque, de la propriété de dissoudre l'alumine en quantité considérable.

L'énergie basique de l'éthylamine paraît supérieure à celle de

l'ammoniaque; ce qu'il y a de certain, c'est qu'elle chasse cette base de ses combinaisons salines.

Lorsqu'on fait passer sa vapeur à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, elle se décompose en donnant de l'acide cyanhydrique, de l'ammoniaque, de l'hydrogène et des gaz carburés.

Le chlore et le brome agissent immédiatement sur l'éthylamine en donnant naissance à des chlorhydrates ou des bromhydrates d'éthylamine, qui se dissolvent dans l'eau, tandis qu'il se précipite des produits huileux qui ne diffèrent de l'éthylamine qu'en ce que 2 équivalents d'hydrogène s'y trouvent remplacés par 2 équivalents de chlore ou de brome. Ces composés se détruisent au contact de la potasse caustique, en formant de l'ammoniaque, de l'acétate de potasse et du chlorure ou du bromure de potassium. Cette réaction s'explique au moyen de l'équation

$$C^4H^5Cl^2Az + 3KO + HO = AzH^3 + 2ClK + C^4H^3O^3, KO.$$

L'acide nitreux décompose l'éthylamine en donnant naissance à de l'eau et à de l'azote; il se forme en même temps du nitrite d'éthyle.

La composition de l'éthylamine est exprimée par la formule

$$C^4H^7Az = Az\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} = 4 \text{ vol. vap.},$$

contrôlée par l'analyse d'un grand nombre de ses sels et par celle du chloroplatinate.

DIÉTHYLAMINE. Éq. = 912,5 ou 73.

§ 1399. Ce composé se produit par l'action réciproque de l'éthylamine et du bromure d'éthyle. Ces deux corps agissent plus rapidement l'un sur l'autre que le bromure d'éthyle et l'ammoniaque. La liqueur laisse déposer assez rapidement des cristaux aciculaires de bromhydrate de diéthylamine, dont on peut séparer la base en distillant ce sel avec de la potasse.

On obtient de la sorte un liquide limpide très-volatil, inflammable, soluble en toute proportion dans l'eau et présentant une réaction alcaline fort énergique. Ce liquide bout à 57 degrés, et donne, par son union avec l'acide chlorhydrique, un sel cristalli-

sable; ce dernier forme avec le bichlorure de platine un composé qui cristillise en grains d'un rouge orangé.

La composition de ce produit est représentée par la formule

$$C^8H^{11}Az = Az\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\}.$$

TRIÉTHYLAMINE. Éq. = 1262,5 ou 101.

§ 1400. Si l'on mélange le produit précédent avec du bromure d'éthyle, qu'on l'introduise dans un tube scellé à la lampe et qu'on le chauffe au bain-marie, il se prend bientôt en une masse de cristaux fibreux, qui constituent le bromhydrate d'une nouvelle base. Ce sel, soumis à la distillation avec un excès de potasse, laisse dégager un liquide incolore, très-alcalin, volatil au-dessous de 100 degrés, inflammable, encore très-soluble dans l'eau, mais moins que les produits précédents.

Cette base forme avec les acides des sels très-nettement cristallisés. Lorsqu'on mêle des dissolutions de chlorhydrate de triéthylamine et de bichlorure de platine et qu'on abandonne le mélange à l'évaporation spontanée, il se sépare de magnifiques rhombes d'un bel orangé présentant une grande ressemblance avec le bichromate de potasse.

La composition de la triéthylamine est représentée par la formule

$$C^{12}H^{15}Az = Az\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\}.$$

La meilleure méthode pour obtenir la triéthylamine pure consiste à distiller l'hydrate de tétréthylammonium.

MÉTHYLAMINE. Éq. = 387,5 ou 31.

§ 1401. Si l'on remplace le bromure et l'iodure d'éthyle par le bromure et l'iodure de méthyle, on obtient une série de composés qui présentent les ressemblances les plus frappantes avec ceux dont nous venons de tracer l'histoire. On donne ainsi naissance à la *méthylamine*, à la *diméthylamine* et à la *triméthylamine*, dont la

composition est exprimée par les formules

$$\text{Méthylamine} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad C^2H^5Az = Az\left\{\begin{matrix} C^2H^3 \\ H \\ H \end{matrix}\right.$$

$$\text{Diméthylamine} \ldots\ldots\ldots \quad C^4H^7Az = Az\left\{\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ H \end{matrix}\right.$$

$$\text{Triméthylamine} \ldots\ldots\ldots \quad C^6H^9Az = Az\left\{\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right.$$

Le premier de ces composés est un gaz condensable à quelques degrés au-dessous de 0. Le second n'a pas été isolé dans un état de pureté absolue. Le troisième est un liquide très-volatil. On le rencontre en quantité notable dans la saumure des harengs, d'où on peut l'extraire en la distillant avec de la potasse caustique.

PROPYLAMINE. Éq. = 737,5 ou 59.

§ 1402. Cet alcali paraît prendre naissance, suivant M. Wertheim, lorsqu'on chauffe à 220 degrés environ un mélange de potasse caustique et de narcotine. M. Anderson a signalé, de son côté, la production de cet alcali dans la distillation d'un mélange de codéine et de chaux potassée. Cette base existe probablement dans l'huile animale de Dippel.

Les propriétés de cette substance ont été peu étudiées. C'est une huile limpide, incolore, douée d'une forte odeur ammoniacale, saturant les acides les plus énergiques, et dont la composition est représentée par la formule

$$C^6H^9Az = Az\left\{\begin{matrix} C^6H^7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}.$$

Cet alcali s'obtiendrait à l'état de pureté, soit en faisant agir la potasse hydratée sur le cyanate de propyle, soit en faisant agir l'iodure de propyle sur l'ammoniaque.

BUTYLAMINE. Éq. = 912,5 ou 73.

§ 1403. Cet alcaloïde se rencontre, suivant M. Anderson, dans la partie la plus volatile de l'huile provenant de la distillation des

os. On l'obtient parfaitement pure en faisant agir la potasse caustique sur l'éther butylcyanique.

A l'état de pureté, la butylamine est un liquide incolore, limpide comme de l'éther, plus léger que l'eau, et doué d'un pouvoir réfringent très-considérable. Son odeur, très-piquante, rappelle celle de l'ammoniaque, néanmoins elle s'en distingue en ce que lorsqu'elle est délayée dans beaucoup d'air, elle présente celle des pommes pourries. Sa saveur est fort âcre. Elle bout vers 80 degrés.

Elle ramène immédiatement au bleu la teinture de tournesol rougie, et sature les acides les plus énergiques en développant beaucoup de chaleur.

Elle se dissout en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther, et forme des sels très-bien définis qui cristallisent en général fort bien.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^8H^{11}Az = Az\left\{\begin{matrix} C^8H^9 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}.$$

AMYLAMINE. Éq. = 1087,5 ou 87.

§ 1404. Cet alcali s'obtient, soit par l'action de la potasse caustique sur le cyanate d'amyle ou l'amylurée, soit par l'action de l'iodure d'amyle sur l'ammoniaque. C'est un liquide huileux, léger, incolore, parfaitement limpide. Son odeur rappelle tout à la fois celle de l'ammoniaque et des éthers amyliques. Elle est très-caustique. Sa densité est de 0,750 à 18 degrés. Elle bout à 95 degrés. Elle brûle à l'approche d'un corps en combustion avec une flamme éclairante et livide sur les bords. L'eau, l'alcool et l'éther la dissolvent en toutes proportions. Elle forme avec les acides des sels qui cristallisent très-bien.

La *diamylamine* est une huile légère, peu soluble dans l'eau, mais assez toutefois pour lui communiquer une réaction alcaline. Elle possède une odeur aromatique et légèrement ammoniacale. Sa saveur est fort âcre; elle bout à 170 degrés.

Les sels formés par cette base cristallisent très-aisément.

La *triamylamine* est une huile complétement insoluble dans l'eau qui bout à 257 degrés.

Les sels de cette base cristallisent avec facilité.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{10}H^{13}Az = Az\left\{\begin{matrix} C^{10}H^{11} \\ H \\ H \end{matrix}\right\}.$$

CAPRYLAMINE. Éq. = 1602,5 ou 129.

§ 1405. En faisant agir l'iodure de capryle sur une dissolution alcoolique d'ammoniaque, j'ai obtenu une huile basique, bouillant à 180 degrés, dont les propriétés sont entièrement analogues à celles des produits précédents.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{16}H^{19}Az = Az\left\{\begin{matrix} C^{16}H^{17} \\ H \\ H \end{matrix}\right\}.$$

Il existe encore d'autres produits analogues qui correspondent aux diverses séries alcooliques monatomiques.

DEUXIÈME GROUPE.

Alcalis de la forme............ $C^{2m}H^{2m-5}Az$,
Correspondant aux alcools...... $C^{2m}H^{2m-6}O^2$.

ANILINE. Éq. = 1162,5 ou 93.

§ 1406. Ce composé, comme nous l'avons fait remarquer plus haut, se produit dans une foule de circonstances. Les deux méthodes qui permettent d'opérer le plus commodément sa préparation consistent, l'une, à dissoudre de l'indigo bleu dans une lessive concentrée de potasse bouillante, à dessécher la matière saline et à la soumettre à la distillation sèche. Il se forme d'abord dans cette réaction de l'acide anthranilique, qui, par une altération ultérieure, se dédouble en aniline et acide carbonique, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{14}H^{7}AzO^{4}}_{\text{Ac. anthranilique.}} = 2CO^{2} + \underbrace{C^{12}H^{7}Az.}_{\text{Aniline.}}$$

L'autre méthode consiste à faire agir sur la nitrobenzine l'acide

sulfhydrique, ou, ce qui vaut mieux encore, ainsi que l'a conseillé récemment M. Béchamp, de l'acétate de protoxyde de fer. L'huile de goudron de houille contient également de l'aniline toute formée qu'on peut en extraire à l'aide de procédés simples.

§ 1407. L'aniline est un liquide incolore, réfractant fortement la lumière, d'une odeur forte et aromatique, d'une saveur âcre et brûlante. Peu soluble dans l'eau, elle se dissout en toute proportion dans l'alcool et dans l'éther. Elle bout à 182 degrés. Sa densité est de 1,028. La densité de sa vapeur est de 3,019.

L'aniline se combine facilement avec tous les acides et forme des composés cristallisables.

Une solution d'hypochlorite alcalin colore l'aniline en bleu violacé; cette couleur passe rapidement au rouge sale, surtout en présence des acides.

Le chlore et le brome agissent vivement sur l'aniline et transforment cette substance en des produits de substitution cristallisables, résultant de la substitution de 3 équivalents de chlore ou de brome à 3 équivalents d'hydrogène et qui ne jouissent plus de propriétés basiques.

Un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse transforme l'aniline en chloraniline.

Certains sels dont les oxydes sont facilement réductibles, déterminent par leur réaction sur l'aniline la formation d'une belle matière colorante rouge, à laquelle on donne le nom de *fuchsine*. Ce produit, dont la teinture tire un grand parti depuis quelque temps, et dont la teinte est très-riche, ne présente malheureusement pas de solidité. Cette substance, qui, suivant M. Béchamp, est un produit d'oxydation, aurait une composition représentée par la formule

$$C^{24}H^{12}Az^2O^2.$$

Celle-ci devient complétement inadmissible lorsqu'on songe qu'on peut également engendrer ce composé par l'action du bichlorure d'étain anhydre.

Un grand nombre de substances oxygénantes fournissent aussi, suivant M. Perkin, par leur contact avec l'aniline, une substance violette qu'on emploie pareillement en teinture.

Lorsqu'on distille avec de la potasse caustique des isatines chlorées ou bromées, produits qui résultent de l'action du chlore sur

l'indigo en présence de l'eau, on obtient des produits basiques qui ne diffèrent de l'aniline normale que par la substitution de 1 ou 2 équivalents de chlore, de 1 ou 2 équivalents de brome à 1 ou 2 équivalents d'hydrogène. Ces composés, qui jouissent encore de propriétés basiques, sont désignés sous les noms de

Chloraniline............	$C^{12}H^{6}Cl\,Az$,
Bichloraniline...........	$C^{12}H^{5}Cl^{2}Az$,
Bromaniline.............	$C^{12}H^{6}BrAz$,
Bibromaniline...........	$C^{12}H^{5}Br^{2}Az$.

En traitant la binitrobenzine par le sulfhydrate d'ammoniaque, on obtient une belle matière cristallisée, douée de propriétés basiques, ne différant de l'aniline que par la substitution de 1 molécule de vapeur nitreuse à 1 molécule d'hydrogène, et que pour cette raison on désigne sous le nom de *nitraniline*. La formation de ce produit s'explique au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^{12}H^{4}(AzO^{4})^{2}}_{\text{Binitrobenzine.}} + 6SH = 4HO + 6S + \underbrace{C^{12}H^{6}(AzO^{4})Az}_{\text{Nitraniline.}}.$$

Les iodures de méthyle, d'éthyle et d'amyle attaquent l'aniline à l'aide de la chaleur et donnent naissance à des composés qui ne diffèrent de cette base que par la substitution de 1 équivalent de méthyle, d'éthyle ou d'amyle à 1 équivalent d'hydrogène. Ces dernières bases, traitées à leur tour par des iodures de méthyle, d'éthyle ou d'amyle, donnent naissance à de nouveaux produits, qui n'en diffèrent qu'en ce qu'ils ont, comme eux, échangé une nouvelle molécule d'hydrogène contre les radicaux méthyle, éthyle ou amyle.

Ces dérivés peuvent se représenter de la manière suivante :

Aniline normale..... $Az\left\{\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} = 4$ vol. vap.,

Éthylaniline......... $Az\left\{\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ C^{4}\ H^{5} \\ H \end{matrix}\right\} = 4$ vol. vap.,

Diéthylaniline....... $Az\left\{\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ C^{4}\ H^{5} \\ C^{4}\ H^{5} \end{matrix}\right\} = 4$ vol. vap.

Le cyanogène se combine directement avec l'aniline en produisant une base à laquelle on donne le nom de *cyaniline*.

Le chlorure de cyanogène, en agissant sur une dissolution refroidie d'aniline dans l'éther anhydre, donne du chlorhydrate d'aniline et de la cyananilide, ainsi que l'exprime l'équation suivante:

$$\underbrace{2(C^{12}H^{7}Az)}_{\text{Aniline.}} + \underbrace{C^{2}Az,\ Cl}_{\substack{\text{Chlorure} \\ \text{de cyanogène.}}} = ClH,\ C^{12}H^{7}Az + \underbrace{C^{2}Az,\ C^{12}H^{6}Az}_{\text{Cyananilide.}}$$

Si l'on fait arriver directement le chlorure de cyanogène dans l'aniline, sans éviter l'échauffement des matières, l'aniline se combine à l'anilide cyanique en donnant naissance à un groupement complexe que M. Hofmann désigne sous le nom de *mélaniline*, et dont la composition peut être formulée de la manière suivante:

$$\underbrace{C^{26}H^{13}Az^{3}}_{\text{Mélaniline.}} = \left\{ Az \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^{5} \\ H, \\ H \end{array} \right. Az \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^{5} \\ Cy \\ H \end{array} \right. \right\}.$$

Cette mélaniline, dont la composition est très-complexe et qui renferme des éléments d'une grande mobilité, se transforme sous l'influence des réactifs en de nombreux dérivés qui ont été étudiés avec le plus grand soin par M. Hofmann, et que nous ne saurions énumérer en raison du peu de développement qu'il nous est permis de consacrer à ces matières.

Le bromure de cyanogène se comporte à l'égard de l'aniline de la même manière que le chlorure.

Lorsqu'on ajoute de l'azotite de potasse à la dissolution du chlorhydrate d'aniline, il se dégage beaucoup d'azote, tandis qu'il se sépare des gouttes huileuses susceptibles de se dissoudre dans une lessive de potasse ou de soude, et qui ne sont autre chose que de l'hydrate de phényle. Cette réaction s'explique au moyen de l'équation

$$C^{12}H^{7}Az + AzO^{3} = C^{12}H^{6}O^{2} + HO + 2\,Az.$$

L'aniline forme, en réagissant sur les acides anhydres ou sur certains chlorures, des composés qui sont entièrement comparables aux amides; ceux-ci, qu'on désigne sous le nom d'*anilides*, peuvent être considérés comme renfermant 1 équivalent d'aniline, plus 1 équivalent d'acide monobasique moins 2 atomes d'eau.

Fait-on agir les chlorures d'acétyle ou de benzoïle sur l'aniline, on produit du chlorhydrate d'aniline, et de l'*acétanilide* ou de la *benzanilide*.

L'aniline forme pareillement des acides anilidés qu'on peut considérer comme renfermant 1 équivalent d'aniline, plus 1 équivalent d'acide bibasique, moins 2 équivalents d'eau.

On connaît également des aniles qui correspondent aux imides, et qui renferment, semblablement à ces corps, 1 équivalent d'aniline, plus 1 équivalent d'acide bibasique, moins 4 équivalents d'eau. On a pu réaliser enfin avec cette base des composés qui correspondent aux amides neutres des acides bibasiques, renfermant 2 équivalents d'aniline, plus 1 équivalent d'acide bibasique, moins 4 équivalents d'eau. Quant aux correspondants des nitriles, ils nous sont, à cette heure, complétement inconnus.

TOLUIDINE. Éq. = 1337,5 ou 107.

§ 1408. Cet alcali, dont on doit la découverte à MM. Hofmann et Muspratt, s'obtient à la manière de l'aniline par la réduction du nitrotoluène, soit au moyen de l'acide sulfhydrique, soit à l'aide de l'acétate de protoxyde de fer.

On peut également lui donner naissance, suivant M. Chautard, en distillant avec de la potasse la résine azotée qu'on obtient en faisant agir l'acide azotique sur l'essence de térébenthine.

A l'état de pureté, la toluidine se sépare par l'évaporation spontanée d'une dissolution alcoolique sous la forme de larges feuillets. Presque insoluble dans l'eau froide, elle se dissout d'une manière sensible dans l'eau bouillante.

L'alcool, l'esprit-de-bois, l'éther, les huiles grasses et volatiles la dissolvent en forte proportion. Son odeur aromatique et vineuse rappelle celle de l'aniline. Elle fond à 40 degrés et bout à 198 degrés.

Le chlorure de chaux ne lui communique qu'une teinte rougeâtre, et non cette belle coloration violette qu'il donne avec l'aniline. L'acide nitrique la colore en rouge foncé; placée dans les mêmes circonstances, l'aniline prend une couleur indigo. Par une ébullition prolongée, la liqueur se décolore et laisse déposer une substance jaune qui ressemble beaucoup à l'acide picrique.

Le brome l'attaque vivement; chauffe-t-on le produit de la réaction dans un petit tube de verre, il se sublime des aiguilles blanches d'un corps neutre qui très-probablement est la toluidine tribromée.

La toluidine s'unit aisément aux acides et les sature. Sa solution alcoolique se prend avec la plupart d'entre eux en masses cristallines qu'on n'a besoin que de soumettre à de nouvelles cristallisations pour obtenir des sels parfaitement purs.

La toluidine se combine au cyanogène et forme une substance alcaline semblable à la cyaniline. Elle forme également avec le chlorure de cyanogène gazeux un alcaloïde homologue de la mélaniline. Les iodures d'éthyle et de méthyle se comportent avec elle comme avec l'aniline et donnent naissance à des produits correspondants.

Sa composition est représentée par la formule

$$C^{14}H^{9}Az = 4 \text{ vol. vap.}$$

§ 1409. La réduction par le sulfhydrate d'ammoniaque du binitrotoluène, donne un alcali nitrogéné qui se sépare de sa dissolution alcoolique sous la forme de longues aiguilles jaunes. La composition de ce produit, représentée par la formule

$$C^{14}H^{8}(AzO^{4})Az,$$

démontre bien évidemment que c'est de la toluidine dans laquelle 1 équivalent d'hydrogène est remplacé par 1 équivalent de vapeur nitreuse.

XYLIDINE. Éq. = 1512,5 ou 121.

§ 1410. Cette substance, homologue de l'aniline et de la toluidine, se prépare par une méthode toute semblable. C'est une huile presque incolore, très-limpide, d'une odeur aromatique et ammoniacale, qui se colore promptement à l'air en violet et finit par se résinifier. Elle ramène au bleu le tournesol rouge et verdit le sirop de violettes. Elle bout entre 213 et 214 degrés.

Elle forme avec l'acide chlorhydrique un sel qui cristallise en prismes incolores. Le chloroplatinate se présente sous la forme d'aiguilles jaunes, courtes et groupées en étoiles.

Le sulfate est peu soluble dans l'eau froide et se sépare par le refroidissement d'une liqueur bouillante sous la forme de longues

aiguilles incolores qui présentent une réaction acide. L'oxalate cristallise en prismes à réaction acide.

La composition de la xylidine est représentée par la formule

$$C^{16}H^{11}Az = 4 \text{ vol. vap.}$$

Le cyanogène, le chlorure de cyanogène et les iodures des radicaux alcooliques se comportent avec cette base comme avec les précédentes.

La réduction du xylène binitré donne un homologue de la nitraniline; c'est la *nitroxylidine*

$$C^{16}H^{10}(AzO^{4})Az.$$

CUMIDINE. Éq. = 1687,5 ou 135.

§ 1411. Cet alcali s'obtient comme les précédents en réduisant le nitrocumène par l'acide sulfhydrique ou l'acétate de protoxyde de fer.

C'est une huile limpide, de couleur ambrée, qui réfracte fortement la lumière et possède une odeur toute spéciale. Placée dans un mélange de glace et de sel, la cumidine cristallise en tables carrées qui ne tardent pas à se liquéfier lorsqu'on sort le tube du bain et qu'on l'abandonne à l'air libre.

Faiblement soluble dans l'eau, la cumidine se dissout en toutes proportions dans l'alcool, l'esprit-de-bois, l'éther et les huiles grasses.

Sa densité est de 0,953; elle bout à 225 degrés.

Récemment distillée, la cumidine est incolore, mais au contact de l'air elle prend une teinte jaune qui finalement devient brun rougeâtre. Sa vapeur brûle avec une flamme jaune très-fuligineuse.

Le chlorure de chaux, dans son contact avec cette base, ne présente pas la réaction particulière à l'aniline.

L'acide nitrique concentré dissout la cumidine en se colorant en pourpre, l'addition de l'eau précipite des flocons qui présentent des caractères acides.

Traitée par le brome, la cumidine s'échauffe fortement, de l'acide bromhydrique se dégage, et l'on obtient une matière solide, que l'alcool et l'éther dissolvent facilement et qu'ils abandonnent sous la forme de longues aiguilles incolores; c'est probablement la cumidine tribromée.

Un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique attaque vivement la cumidine; il se produit une substance cristalline qui ressemble beaucoup au chloranile.

La cumidine s'unit aux divers acides, et forme des sels qui pour la plupart sont cristallisables.

Les sels de cumidine ont une réaction acide; ils sont anhydres comme les sels d'aniline.

La cumidine donne des dérivés semblables aux amides et aux anilides. L'acide chlorocarbonique la convertit, en s'échauffant, en une masse cristalline qui se sépare de sa dissolution alcoolique sous la forme de longues aiguilles qui ressemblent au salpêtre. Une dissolution de cumidine dans le sulfure de carbone dégage beaucoup d'acide sulfhydrique; il se forme dans ce contact un corps qui cristallise en prismes allongés. Ces deux produits sont des homologues de la carbanilide et de la sulfocarbanilide.

Les iodures des radicaux alcooliques se comportent avec cette base comme avec l'aniline.

La composition de la cumidine est exprimée par la formule

$$C^{18}H^{13}Az = 4 \text{ vol. vap.}$$

La réduction du binitrocumène par le sulfhydrate d'ammoniaque donne un alcali nitrogéné : la nitrocumidine, qui ne diffère du précédent que par la substitution de 1 molécule de vapeur nitreuse à 1 molécule d'hydrogène.

On observe, à l'égard des points d'ébullition de ces composés, les relations que fournissent d'ordinaire les corps homologues.

§ 1412. On retire de l'huile d'os, connue plus généralement sous le nom d'*huile animale de Dippel,* et des goudrons des schistes bitumineux, divers alcaloïdes qui présentent l'isomérie la plus parfaite avec les bases que nous avons précédemment étudiées. Ce sont :

La pyridine................	$C^{10}H^{5}Az$,
La picoline................	$C^{12}H^{7}Az$,
La lutidine................	$C^{14}H^{9}Az$,
La collidine................	$C^{16}H^{11}Az$,
La parvoline..............	$C^{18}H^{13}Az$.

Il y aurait un grand intérêt à faire une étude comparative ap-

profondie de ces deux séries, dont les propriétés sont essentiellement différentes et qui par suite doivent présenter des différences plus ou moins considérables dans leur constitution.

COMBINAISONS ÉTHYLÉES, MÉTHYLÉES, ETC., CORRESPONDANT A L'AZOTURE HYPOTHÉTIQUE AzH^4.

§ 1413. Au moyen de l'ammoniaque et des éthers iodhydriques des diverses séries alcooliques, on peut obtenir non-seulement des composés qui fonctionnent à la manière de l'ammoniaque, mais encore des substances qui se confondent en quelque sorte par tous leurs caractères avec la potasse et la soude.

Si l'on introduit, en effet, dans un tube scellé à la lampe de la triéthylamine et de l'iodure d'éthyle, le mélange ne tarde pas à se prendre en une masse de cristaux, qui ne sont autre chose que l'iodure d'un nouveau radical correspondant à l'azoture hypothétique AzH^4 qu'on désigne sous le nom d'*ammonium*, dans lequel les 4 équivalents d'hydrogène se trouveraient remplacés par 4 équivalents d'éthyle, et auxquels, pour cette raison, M. Hofmann donne le nom de *tétréthylammonium*. Ce produit n'est pas attaqué par la potasse à la manière des composés précédents.

Lorsqu'on fait agir sur sa dissolution aqueuse un sel soluble d'argent, il se forme immédiatement un dépot d'iodure d'argent jaune, et la liqueur fournit par l'évaporation un sel de tétréthylammonium.

Fait-on bouillir la dissolution de l'iodure précédent avec de l'oxyde d'argent récemment précipité, de l'iodure d'argent se précipite sous la forme d'une poudre jaune, et la liqueur renferme en dissolution de l'hydrate d'oxyde de tétréthylammonium.

Cette dissolution, qui présente une réaction alcaline des plus énergiques, n'offre pas la moindre analogie avec l'ammoniaque, mais en revanche elle présente une ressemblance frappante avec la potasse caustique. Concentrée, cette liqueur agit sur l'épiderme comme une dissolution alcaline et manifeste une odeur de lessive. Elle saponifie les corps gras, décompose l'éther oxalique en acide oxalique et alcool, et non en une combinaison analogue à l'oxamide, dégage même à froid l'ammoniaque de ses com-

binaisons salines, et se comporte avec les dissolutions métalliques à la façon de la potasse, ainsi qu'on peut s'en convaincre à l'inspection du tableau suivant :

Sels.	Précipités.
Baryte	Blanc, insoluble dans un excès.
Strontiane	Même réaction.
Chaux	Même réaction.
Magnésie	Même réaction.
Alumine	Blanc gélatineux, soluble dans un excès de base.
Chrome	Verdâtre de sesquioxyde de chrome, insoluble dans un excès de base.
Nickel	Vert-pomme, insoluble dans un excès.
Cobalt	Rougeâtre, insoluble dans un excès.
Manganèse	Blanc, insoluble dans un excès.
Protoxyde de fer	Vert, insoluble dans un excès.
Sesquioxyde de fer	Brun, insoluble dans un excès.
Zinc	Blanc, soluble dans un excès.
Plomb	Même réaction.
Argent	Brun, insoluble dans un excès.
Oxydule de mercure	Noir, insoluble dans un excès.
Protox. de mercure	Rouge (probablement de sel double qu'un excès de base transforme en oxyde jaune).
Cuivre	Bleu, qui noircit par l'ébullition.
Cadmium	Blanc, insoluble dans un excès.
Bismuth	Même réaction.
Antimoine	Blanc, soluble dans un excès.
Or	Jaune de sel double.
Platine	Même réaction.

Lorsqu'on distille l'hydrate de tétréthylammonium, il se dégage de l'eau, de la triéthylamine et du gaz oléfiant

$$C^{16}H^{20}AzO, HO = 2HO + C^{12}H^{15}Az + C^{4}H^{4}.$$

L'iodure d'éthyle le transforme en alcool et iodure de tétréthylammonium.

Le chlore, le brome et l'iode le convertissent en produits dérivés par substitution qui ne possèdent plus de propriétés alcalines.

Le chlorure de tétréthylammonium cristallise en prismes qui présentent l'isomorphisme le plus parfait avec l'iodure.

Le chloroplatinate de tétréthylammonium affecte la forme de beaux octaèdres de couleur orangée qui présentent l'analogie la plus complète avec le chloroplatinate de potasse.

§ 1414. Mise en contact avec l'iodure de méthyle, la triméthylamine donne immédiatement un précipité cristallin d'*iodure de tétraméthylammonium*. Ce composé, traité par l'oxyde d'argent, fournit de l'iodure de ce métal et de l'hydrate de tétraméthylammonium.

Ce produit, qui jouit de propriétés alcalines très-énergiques, se comporte à la manière de son homologue éthylique. Par l'évaporation il se sépare en une masse cristalline très-déliquescente. Soumis à la distillation, il se décompose en triméthylamine et esprit-de-bois, ainsi que l'exprime l'équation

$$\underbrace{C^8H^{12}AzO, HO}_{\text{Hydrate de tétraméthylammonium.}} = \underbrace{C^6H^9Az}_{\text{Triméthylammonium}} + \underbrace{C^2H^4O^2}_{\text{Esprit-de-bois.}}.$$

§ 1415. Lorsqu'on maintient à 100 degrés dans des tubes scellés à la lampe un mélange d'une dissolution alcoolique d'ammoniaque et d'un excès d'iodure d'amyle, on obtient une masse cristalline qui présente l'apparence de la stéarine, qui n'est autre que l'*iodure de tétréthylammonium*. En faisant bouillir une dissolution de cet iodure avec de l'oxyde d'argent, on obtient une liqueur très-amère, d'où la potasse caustique sépare une huile qui n'est autre que l'hydrate de tétramylammonium.

La dissolution de ce produit étant concentrée sous le récipient de la machine pneumatique abandonne des cristaux souvent très-longs, peu déliquescents et qui n'attirent que lentement l'acide carbonique de l'air. Chauffés, ces cristaux fondent dans leur eau de cristallisation et donnent par l'évaporation une masse visqueuse et transparente d'hydrate d'oxyde de tétramylammonium, que la distillation décompose entièrement en triamylamine, amylène et eau. C'est ce qu'exprime l'équation

$$\underbrace{Az(C^{10}H^{11})^4O, HO}_{\text{Hydrate de tétramylammonium.}} = \underbrace{Az(C^{10}H^{11})^3}_{\text{Triamylamine.}} + \underbrace{C^{10}H^{10}}_{\text{Amylène.}} + 2HO.$$

Les sels de tétramylammonium sont en général très-bien cristallisés.

§ 1416. Dans l'action réciproque de l'iodure d'allyle et de l'ammoniaque, nous avons obtenu comme produit principal, M. Hofmann et moi, une belle matière cristallisée dont la composition est représentée par la formule

$$Az\left\{\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \\ C^6H^5 \\ C^6H^5 \end{matrix}\right\}, I,$$

que nous désignerons sous le nom d'*iodure de tétrallylammonium*.

Ce composé, traité par l'oxyde d'argent, donne comme les précédents un produit très-caustique dont le chlorure est susceptible de former avec le bichlorure de platine une combinaison qui cristallise en beaux octaèdres d'un jaune orangé.

§ 1417. Si l'on fait agir successivement à trois reprises différentes sur l'ammoniaque les bromures de méthyle, d'éthyle et de butyle, on obtient une base correspondante à l'ammoniaque dans laquelle les 3 molécules d'hydrogène sont remplacées par les trois radicaux méthyle, éthyle et butyle. Fait-on agir enfin l'iodure d'amyle sur cette dernière combinaison, on obtient un sel correspondant à l'iodure d'ammonium, dans lequel les 4 équivalents d'hydrogène se trouvent remplacés par les 4 équivalents, méthyle, éthyle, butyle et amyle, et qu'on peut formuler de la manière suivante :

$$Az\left\{\begin{matrix} C^2\,H^3 \\ C^4\,H^5 \\ C^8\,H^9 \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right\}, I.$$

Nous n'entrerons dans aucun détail relativement aux propriétés de ces différents produits dont le nombre, comme on peut le prévoir, est excessivement considérable. Nous ferons observer seulement que les éthers iodhydriques en réagissant sur les bases nitrilées donnent naissance à des composés qui se comportent à la manière des iodures métalliques et se résolvent par l'action de l'oxyde d'argent en des produits analogues aux oxydes alcalins.

AMMONIAQUES PHOSPHORÉES ET ARSÉNIÉES.

§ 1418. Le phosphore, l'arsenic et l'antimoine présentant avec l'azote de frappantes ressemblances, ainsi que je me suis efforcé de vous le démontrer dans la première partie de ce Cours, vous comprendrez sans peine qu'on pourra remplacer dans les hydrogènes phosphorés, arséniés et antimoniés, l'hydrogène, soit partiellement, soit en totalité, par les radicaux méthyle, éthyle, amyle, et produire ainsi des combinaisons correspondantes à celles que nous venons d'étudier et qui n'en différeront qu'en ce que l'équivalent d'azote qui y est contenu s'y trouvera remplacé par 1 équivalent de phosphore, d'arsenic ou d'antimoine.

§ 1419. On n'a pu jusqu'à présent se procurer d'alcalis monoatomiques phosphorés de la forme

$$Ph\left\{\begin{matrix} C^{2m}H^{2m+1} \\ H \\ H \end{matrix}\right. \quad \text{et} \quad Ph\left\{\begin{matrix} C^{2m}H^{2m+1} \\ C^{2m}H^{2m+1} \\ H \end{matrix}\right\}.$$

On ne connaît que des alcalis nitrylés, tels que la triméthylphosphine et la triéthylphosphine

$$Ph\left\{\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right. \quad \text{et} \quad Ph\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\},$$

dont nous avons tracé les propriétés les plus saillantes, M. Hofmann et moi, dans un Mémoire spécial et dont je ne vous donnerai qu'une analyse très-sommaire dans ce chapitre.

PHOSPHURES DE MÉTHYLE ET D'ÉTHYLE.

§ 1420. M. Paul Thenard a fait voir il y a quinze ans environ, dans un travail plein d'intérêt, qu'en dirigeant un courant de chlorure de méthyle ou d'éthyle sur du phosphure de chaux porté à la température du rouge sombre, il se forme différents composés phosphorés desquels on peut retirer deux produits très-nettement définis, dont les compositions sont exprimées par les formules

$$C^6H^9Ph \quad \text{et} \quad C^{12}H^{15}Ph.$$

Ces composés correspondent, comme on le voit, à la triméthylamine et à la triéthylamine, dans lesquels l'azote se trouverait remplacé par du phosphore. Il suffit, pour s'en convaincre, d'écrire les formules qui précèdent de la manière suivante :

$$Ph\begin{cases} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{cases} \quad \text{et} \quad Ph\begin{cases} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{cases}$$

Le mode de préparation imaginé par M. Paul Thenard est excessivement pénible, ne fournit que peu de produits et n'est pas sans danger. Tout récemment nous nous sommes procuré, M. Hofmann et moi, ces composés par une méthode fort simple qui permet de les obtenir du premier coup, abondamment et dans un grand état de pureté. Cette méthode consiste à faire réagir le trichlorure de phosphore $PhCl^3$ sur le zinc-méthyle ou le zinc-éthyle, ainsi que le démontrent les équations suivantes :

$$\underbrace{3(C^2H^3Zn)}_{\text{Zinc-méthyle.}} + PhCl^3 = 3ZnCl + \underbrace{C^6H^9Ph}_{\text{Triphosphométhyline.}},$$

$$\underbrace{3(C^4H^5Zn)}_{\text{Zinc-éthyle.}} + PhCl^3 = 3ZnCl + \underbrace{C^{12}H^{15}Ph}_{\text{Triphosphéthyline.}}.$$

§ 1421. La *triphosphométhyline* est un liquide incolore, d'une saveur chaude et amère, dont l'odeur a tout à la fois quelque chose d'alliacé et d'ammoniacal. Elle ramène au bleu le tournesol rougi par les acides, bout à 42 degrés et sature parfaitement les acides avec lesquels elle forme des sels cristallisables, que la potasse et la chaux décomposent même à froid.

Elle brûle avec explosion lorsqu'on la projette dans un flacon rempli d'oxygène pur. Elle réduit l'oxyde de mercure en s'échauffant et produit un sublimé d'aiguilles blanches douées de propriétés acides.

Les iodures de méthyle, d'éthyle et d'amyle s'échauffent fortement par leur contact avec la triphosphométhyline et donnent naissance à de belles combinaisons cristallisées.

§ 1422. La *triphosphéthyline* est un liquide incolore, doué d'une odeur alliacée particulière, bouillant à la température de 128 de-

grés, formant avec les divers acides des composés cristallisables et bien définis. Le chlorhydrate de triphosphéthyline donne avec le bichlorure de platine divers composés qui cristallisent parfaitement bien. Lorsqu'on traite la triphosphéthyline par les iodures de méthyle, d'éthyle ou d'amyle, elle s'échauffe fortement et se concrète bientôt en donnant naissance à des produits que l'alcool dissout facilement, surtout à chaud, et qu'il abandonne par l'évaporation sous la forme de cristaux d'une grande beauté.

Ces différents composés, dont j'ai fait avec M. Hofmann une étude approfondie, peuvent être considérés comme des iodures d'un radical à base de phosphore, correspondant à l'ammonium dans lequel cette substance remplacerait l'azote. Les produits précédents correspondraient donc de la manière la plus évidente à l'iodure de *tetréthylammonium*. En effet, les dissolutions aqueuses de ces substances, traitées par les sels d'argent, donnent naissance à de l'iodure d'argent, ainsi qu'à des sels qui cristallisent facilement par l'évaporation. Si l'on traite pareillement ces produits par de l'oxyde d'argent précipité récemment, on obtient de l'iodure d'argent et les hydrates de ces mêmes bases, qui présentent les analogies les plus manifestes avec les hydrates des oxydes alcalins.

Si l'on fait agir, par exemple, l'oxyde d'argent sur l'*iodure de tétraphosphéthylium*, on a

$$\mathrm{Ph}\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\}, I + AgO + Aq = AgI + \mathrm{Ph}\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} O, HO.$$

Ce composé présente une alcalinité considérable et se comporte avec les dissolutions métalliques à la manière de l'hydrate de potasse.

Les composés nitrylés précédents, tout en s'unissant aux acides à la manière de leurs analogues dans la série de l'azote, la triméthylamine et la triéthylamine, jouissent en outre de la propriété de se comporter comme de véritables radicaux fixant 2 molécules de divers corps simples électronégatifs, oxygène, soufre, chlore, brome, iode, etc., pour donner naissance à des composés appartenant au groupement

$$\mathrm{Ph}X^5,$$

qui représente la limite de saturation des combinaisons du phosphore. Je reviendrai sur ce sujet d'une manière plus détaillée dans un chapitre spécial consacré à l'étude des radicaux.

ARSÉNIURES D'ÉTHYLE.

§ 1423. Lorsqu'on a fait réagir de l'iodure d'éthyle sur de l'arséniure de sodium, il se dégage une quantité de chaleur très-notable, et l'on obtient à la distillation trois produits distincts dont le plus important est l'*arsentriéthyle*

$$As(C^4H^5)^3,$$

qu'on peut préparer dans un état de pureté parfaite, ainsi que nous l'avons constaté M. Hofmann et moi, en faisant agir le trichlorure d'arsenic,

$$AsCl^3,$$

sur le zinc-éthyle. En effet, on a

$$\underbrace{3(C^4H^5Zn)}_{\text{Zinc-éthyle.}} + AsCl^3 = 2\,ZnCl + \underbrace{C^{12}H^{15}As}_{\text{Arsentriéthyle.}}$$

C'est un liquide incolore, très-réfringent, très-mobile, doué d'une odeur désagréable qui rappelle celle de l'hydrogène arsénié. Sa densité est égale à 1,151; la densité de sa vapeur est de 5,62; il bout à 180 degrés. Insoluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool et l'éther.

Il fume au contact de l'air; mais il ne s'y enflamme qu'autant qu'on l'échauffe. Il suit de là qu'on ne saurait le conserver intact que dans des vases bien clos à l'abri du contact de l'air.

Lorsqu'on fait agir de l'iode ou du soufre sur une dissolution alcoolique ou éthérée d'arsentriéthyle, il se sépare des produits solides qui sont des composés définis d'iode et de soufre avec l'arsentriéthyle.

Ce composé, qui présente avec la triéthylamine le parallélisme de composition le plus complet, en diffère complétement en ce qu'il ne possède pas de propriétés basiques et qu'il est incapable de s'unir aux acides. Il s'en rapproche au contraire par la manière dont il se comporte avec l'iodure d'éthyle.

Lorsqu'on traite, en effet, l'arsentriéthyle par de l'iodure d'éthyle, il se manifeste une action très-vive et le liquide se prend bientôt en une masse cristalline. Ce produit, qui est soluble dans l'alcool et dans l'eau, se sépare par l'évaporation sous la forme de belles aiguilles blanches ; c'est un *iodure d'arsentétréthylium*, dont la composition est exprimée par la formule

$$C^{16}H^{20}AsI = As(C^4H^5)^4, I.$$

Ce composé correspond, comme on le voit, aux iodures de tétréthylammonium et de tétraphosphéthylium; il se comporte à l'égard des sels d'argent de la même manière que ces produits. Traité comme eux par l'oxyde d'argent récemment précipité, il donne un produit très-soluble dans l'eau, doué d'une réaction très-alcaline, attirant avec avidité l'acide carbonique et l'humidité de l'atmosphère. L'évaporation abandonne cette substance sous la forme d'une masse blanche cristalline, qui possède des caractères analogues à ceux de la potasse et qui, comme elle, chasse même à froid l'ammoniaque de ses combinaisons.

L'*arsentriméthyle* s'obtient par des procédés semblables et possède des propriétés analogues. Nous reviendrons sur ces divers produits dans le chapitre consacré à l'étude des radicaux.

§ **1424.** On peut encore former artificiellement des alcalis organiques à l'aide d'une méthode fort curieuse que l'on doit à M. Fownes. Celle-ci consiste à faire réagir une dissolution de potasse sur des composés qu'on désigne sous le nom d'*hydramides*, et qui résultent de l'action de l'ammoniaque sur certaines aldéhydes, et notamment sur l'hydrure de benzoïle et ses homologues. En faisant réagir, par exemple, l'ammoniaque sur les hydrures de benzoïle et d'anisyle, ainsi que sur le furfurol, on obtient les composés suivants :

$$\underbrace{3(C^{14}H^6O^2)}_{\text{Hydrure de benzoïle.}} + 2AzH^3 = 6HO + \underbrace{C^{42}H^{18}Az^2}_{\text{Hydrobenzamide.}},$$

$$\underbrace{3(C^{16}H^8O^4)}_{\text{Hydrure d'anisyle.}} + 2AzH^3 = 6HO + \underbrace{C^{48}H^{24}AzO^6}_{\text{Anishydramide.}},$$

$$\underbrace{3(C^{10}H^4O^4)}_{\text{Furfurol.}} + 2AzH^3 = 6HO = \underbrace{H^{30}H^{12}Az^2O^6}_{\text{Furfuramide.}}.$$

Ces trois produits, hydrobenzamide, anishydramide et furfuramide, qui sont complétement neutres, bouillis pendant quelques instants avec une dissolution de potasse, se transforment, par un simple jeu d'isomérie, en *amarine*, *anisidine* et *furfurine*, qui sont des bases cristallisables, susceptibles de former des sels définis et parfaitement cristallisés. Deux de ces produits, l'anisidine et la furfurine, présentent la plus grande ressemblance avec les alcaloïdes oxygénés naturels.

L'action directe de l'ammoniaque sur certains composés organiques donne également naissance à de véritables alcalis par simple combinaison : tel est le cas de l'huile de moutarde (*sulfocyanure d'acryle*), qui, d'après l'observation de MM. Dumas et Pelouze forme, par son contact avec l'ammoniaque, une belle substance cristallisée, la *thiosinnamine*, qui jouit de propriétés basiques.

§ 1425. Dans le chapitre où je vous ai tracé sommairement l'histoire des glycols, je vous ai fait connaître un composé fort intéressant, l'oxyde d'éthylène, qui, par la fixation de 4 volumes de vapeur aqueuse et par des condensations successives, engendrait toute une série d'alcools polyéthyléniques de plus en plus compliqués. Ce même oxyde d'éthylène en passant par ces états de condensations successifs, et s'accouplant sous ces diverses formes à 4 volumes de gaz ammoniaque sans aucune séparation, donne naissance à des bases oxygénées très-énergiques et parfaitement définies. M. Wurtz a signalé, dans le contact de ces corps, la formation de deux composés distincts, dont je vous indiquerai très-sommairement le mode de formation ; une étude approfondie permettra probablement d'en réaliser un plus grand nombre.

Lorsqu'on ajoute à l'oxyde d'éthylène une dissolution aqueuse d'ammoniaque, les deux liquides se mélangent sans manifester de réaction immédiate. Au bout de quelques minutes, le mélange commence à s'échauffer, et bientôt une vive ébullition se déclare pendant laquelle du gaz ammoniac et de l'oxyde d'éthylène se trouvent entraînés. Pour éviter des pertes de matière qui pourraient devenir considérables, on force les produits volatils à traverser un serpentin fortement refroidi, qu'on dispose de telle façon que l'oxyde d'éthylène qui s'y condense puisse retomber dans le vase où s'accomplit la réaction.

Au bout d'une demi-heure au plus, cette dernière étant terminée, le liquide ammoniacal est introduit dans une capsule, puis soumis à l'évaporation au bain-marie. L'excès d'ammoniaque se dégage alors, et l'on obtient finalement un liquide sirupeux, fortement alcalin, qui présente une forte odeur de marée.

Ce liquide sirupeux étant étendu d'eau, puis neutralisé par l'acide chlorhydrique, on abandonne la solution sous une cloche, à côté d'un vase renfermant de l'acide sulfurique concentré. Celle-ci laisse déposer, au bout de quelques jours, d'abondants cristaux d'un chlorhydrate solide très-bien cristallisé que surnage une eau mère sirupeuse. Une nouvelle cristallisation abandonne la matière solide sous la forme de magnifiques rhomboèdres, remarquables par leur grosseur, leur éclat et leur pureté. Ceux-ci forment, avec le bichlorure de platine, un sel double très-soluble qui cristallise en paillettes d'un jaune orangé.

La composition du chlorhydrate et du chloroplatinate est représentée par les formules

$$C^{12}H^{15}AzO^{6}, HCl$$

et

$$C^{12}H^{15}AzO^{6}, HCl, PtCl^{2}.$$

L'eau mère, séparée du chlorhydrate précédent, refuse obstinément de cristalliser. L'addition du bichlorure de platine à cette liqueur ne la trouble pas, mais par l'évaporation spontanée il s'y forme de magnifiques prismes rhomboïdaux d'un rouge orangé, qui présentent une grande ressemblance avec le bichromate de potasse. L'analyse de ce produit conduit à la formule

$$C^{8}H^{11}AzO^{4}, HCl, PtCl^{2}.$$

La composition des bases libres est dès lors représentée par les formules

$$C^{8}H^{11}AzO^{4} = (C^{4}H^{4}O^{2})^{2}, AzH^{3},$$
$$C^{12}H^{15}AzO^{6} = (C^{4}H^{4}O^{2})^{3}, AzH^{3}.$$

La constitution de ces bases est, comme on voit, très-simple; il en est de même de leur mode de formation. Elles prennent évidemment naissance à la manière des alcools polyéthyléniques, par

cette faculté que possède l'oxyde d'éthylène de former des combinaisons directes, tout en condensant sa propre molécule.

Ces bases diffèrent de celles que nous avons étudiées précédemment, en ce qu'elles ne sont point formées par substitution : ce sont de véritables bases conjuguées suivant l'interprétation de Berzelius, dans lesquelles l'ammoniaque n'a rien perdu de sa capacité de saturation. La formation de ces curieuses substances, dont le nombre se multipliera sans doute, jette un jour nouveau sur la constitution des alcalis oxygénés, et permet d'espérer qu'on pourra peut-être réaliser prochainement la synthèse de quelques-uns des alcaloïdes naturels.

BASES AMMONIACALES POLYATOMIQUES.

§ 1426. Je vous ai démontré dans les chapitres qui précèdent l'existence d'alcools et d'acides polyatomiques, dont on peut expliquer la génération de la même manière que celle des alcools et des acides monoatomiques. Il suffit pour cela d'admettre la condensation de 2 ou de plusieurs molécules de vapeur aqueuse en une molécule unique dans laquelle H^2, H^3, H^4, etc., se trouveraient remplacés par des groupements diatomiques, triatomiques, etc.

Les recherches récentes de M. Hofmann, à qui la science est redevable de faits si considérables, relativement à l'histoire des bases ammoniacales, mettent pareillement en lumière l'existence de bases polyatomiques dérivant par un mécanisme tout semblable de la condensation de plusieurs molécules d'ammoniaque en une seule, dans laquelle des substitutions analogues se seraient effectuées.

Une expérience bien simple permet de le démontrer.

Qu'on chauffe en effet dans des tubes scellés à la lampe un mélange de liqueur des Hollandais bromée et d'une dissolution alcoolique d'ammoniaque, qu'il est nécessaire d'employer en grand excès, et l'on verra bientôt ceux-ci se remplir d'une matière cristalline, formée de bromhydrate d'ammoniaque et du bromhydrate d'une base particulière dont on doit la découverte à M. Cloëz, base qu'il considérait comme monoatomique, à la manière de l'ammoniaque d'où elle dérive et dont il exprimait la composition par

la formule

$$C^2H^3Az = Az\left\{\begin{matrix} C^2H^2 \\ H \end{matrix}\right\},$$

le groupement diatomique C^2H^2 remplaçant 2 molécules d'hydrogène.

Le point d'ébullition fort élevé (103 degrés) d'un produit présentant une composition aussi simple fit concevoir à M. Hofmann des doutes sur la formule adoptée par M. Cloëz, et se basant sur des considérations qu'il serait trop long de développer ici, ce savant fut conduit à exprimer la composition de cette base par la formule

$$C^4H^8Az^2.$$

Cette substance, qui forme en s'unissant avec la vapeur aqueuse, volume à volume, un composé très-stable, volatil sans altération, correspondant à l'oxyde d'ammonium et dont la composition est représentée par M. Cloëz au moyen de la formule

$$C^2H^4AzO = 4 \text{ vol.},$$

aurait, suivant M. Hofmann, une constitution exprimée par

$$C^4H^{10}Az^2O^2 = C^4H^8Az^2, 2HO.$$

La formule

$$C^4H^8Az^2,$$

adoptée par M. Hofmann, représentant 4 volumes de vapeur, ainsi qu'il résulte d'expériences récemment publiées par lui, celle de l'hydrate

$$C^4H^{10}Az^2O^2$$

représenterait alors 8 volumes, et par suite ce composé devrait être considéré comme résultant de l'union à volumes égaux de la base anhydre et de la vapeur aqueuse, sans condensation, ainsi qu'on peut le démontrer par l'union directe de ces corps, et de même qu'on l'observe dans une foule de circonstances analogues.

La constitution de la nouvelle base peut donc être exprimée par la formule

$$C^4H^8Az^2 = Az^2\left\{\begin{matrix} (C^4H^4)'' \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\},$$

et celle de l'hydrate par

$$C^4H^{10}Az^2O^2 = Az^2\left\{\begin{matrix}(C^4H^4)''\\ H^2\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2,$$

composé diatomique susceptible d'engendrer des sels de la forme

$$Az^2\left\{\begin{matrix}(C^4H^4)''\\ H^2\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\right\}O^2,\ 2A.$$

Or, de même qu'en remplaçant dans la molécule d'ammoniaque

$$Az\left\{\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right.$$

1, 2 ou 3 molécules d'hydrogène par les radicaux monoatomiques homologues méthyle, éthyle, amyle, etc., on obtient la série des bases monoatomiques amidées, imidées ou nitrylées qu'on peut représenter par les formules générales suivantes :

$$Az\left\{\begin{matrix}C^{2m}H^{2m+1}\\ H\\ H\end{matrix}\right\},\quad Az\left\{\begin{matrix}C^{2m}H^{2m+1}\\ C^{2m}H^{2m+1}\\ H\end{matrix}\right\},\quad Az\left\{\begin{matrix}C^{2m}H^{2m+1}\\ C^{2m}H^{2m+1}\\ C^{2m}H^{2m+1}\end{matrix}\right\},$$

de même, en remplaçant dans la double molécule d'ammoniaque

$$Az^2\left\{\begin{matrix}H^2\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\right.$$

H^2, $2H^2$, $3H^2$ par des radicaux diatomiques méthylène, éthylène, amylène, etc., on obtient des bases diatomiques amidées, imidées ou nitrylées, qu'on peut représenter par les formules générales

$$Az^2\left\{\begin{matrix}C^{2m}H^{2m}\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\right\},\quad Az^2\left\{\begin{matrix}C^{2m}H^{2m}\\ C^{2m}H^{2m}\\ H^2\end{matrix}\right\},\quad Az^2\left\{\begin{matrix}C^{2m}H^{2m}\\ C^{2m}H^{2m}\\ C^{2m}H^{2m}\end{matrix}\right\}.$$

Si pareillement dans une triple molécule d'ammoniaque

$$Az^3\left\{\begin{matrix}H^3\\ H^3\\ H^3\end{matrix}\right.$$

on remplace H^3, $2H^3$, $3H^3$ par des radicaux triatomiques C^2H, C^4H^3, C^6H^5, C^8H^7, etc., on obtiendra des alcalis triatomiques représentés par les formules générales

$$Az^3\left\{\begin{matrix} C^{2m}H^{2m-1} \\ H^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\},\quad Az^3\left\{\begin{matrix} C^{2m}H^{2m-1} \\ C^{2m}H^{2m-1} \\ H^3 \end{matrix}\right\},\quad Az^3\left\{\begin{matrix} C^{2m}H^{2m-1} \\ C^{2m}H^{2m-1} \\ C^{2m}H^{2m-1} \end{matrix}\right\}.$$

On comprend pareillement que 4, 5, 6, etc., molécules d'ammoniaque se condensant en 1 seule donneront naissance par des substitutions semblables à des bases tétratomiques, pentatomiques, etc.

Nous n'entrerons pas ici dans l'étude particulière de ces composés intéressants, qui nous entraînerait en dehors du cadre que nous nous sommes tracé. Je me contenterai de vous exposer sommairement les résultats observés par MM. Cloëz et Hofmann dans l'action réciproque de la liqueur des Hollandais sur l'ammoniaque, ainsi que de l'action de cette substance sur l'aniline.

§ 1427. Lorsqu'on introduit dans des tubes scellés à la lampe un mélange de liqueur des Hollandais bromée et d'une dissolution alcoolique d'ammoniaque, dont le volume doit être environ quintuple de celui du bromure, ces deux corps réagissent l'un sur l'autre, même à la température ordinaire, et l'on voit se former des cristaux bien définis dont la proportion augmente avec le temps. Si, au lieu d'opérer à la température ambiante, on plonge les tubes dans un bain d'eau bouillante, la réaction s'accomplit d'une manière incomparablement plus rapide. Il se forme dans ce cas, indépendamment du bromhydrate d'ammoniaque, des bromhydrates de trois bases distinctes que M. Cloëz, à qui l'on doit ces curieuses observations, avait considérées comme monoatomiques et qu'il désignait sous les noms de *forménamine, acéténamine* et *propénamine,* et que M. Hofmann envisage comme des composés diatomiques résultant de la substitution successive de 1, 2, 3 équivalents d'éthylène à 2, 4 ou 6 molécules d'hydrogène dans la double molécule d'ammoniaque. Ces composés seraient alors représentés par les formules :

Éthylène diamine ..... $C^4H^8Az^2 = \left\{\begin{matrix} (C^4H^4)'' \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} Az^2 = 4$ vol.,

Diéthylène diamine.... $C^8H^{10}Az^2 = \left.\begin{cases}(C^4H^4)'' \\ (C^4H^4)'' \\ H^2\end{cases}\right\} Az^2 = 4$ vol.,

Triéthylène diamine... $C^{12}H^{12}Az^2 = \left.\begin{cases}(C^4H^4)'' \\ (C^4H^4)'' \\ (C^4H^4)''\end{cases}\right\} Az^2 = 4$ vol.

Du reste, en faisant usage de la méthode si élégante que l'on doit à M. Hofmann pour obtenir les bases ammoniacales éthylées, méthylées, etc., c'est-à-dire en mettant l'éther iodhydrique en contact avec les composés précédents, on peut apporter dans la discussion des arguments décisifs relativement à leur constitution. En effet, dans l'hypothèse de M. Cloëz, la forménamine et l'acéténamine

$$Az\left\{\begin{matrix}C^2H \\ H \\ H\end{matrix}\right\}, \quad Az\left\{\begin{matrix}C^4H^3 \\ H \\ H\end{matrix}\right.$$

étant des monoamines primaires, chacune de ces bases doit pouvoir échanger successivement 1, 2, 3 équivalents d'hydrogène contre un nombre égal d'équivalents d'éthyle pour donner finalement l'iodure d'un ammonium composé, tandis qu'en adoptant la manière de voir de M. Hofmann, l'éthylène diamine (forménamine de Cloëz) doit produire trois bases éthylées, et le diéthylène diamine (acéténamine) deux seulement. Or c'est précisément ce que l'expérience confirme. En soumettant l'éthylène diamine et le diéthylène diamine à l'action alternée de l'iodure d'éthyle et de l'oxyde d'argent, on obtient dans le premier cas deux bases éthylées volatiles et une non volatile, tandis que dans le second on obtient seulement une base volatile, la dernière se décomposant sous l'influence de la chaleur. Ces différents composés, considérés sous forme d'iodures, sont représentés par les formules

Dérivés de l'éthylène diaminé.	Dérivés du diéthylène diaminé.
$(C^4H^4)\ H^6,\ Az^2,\ I^2,$	
$(C^4H^4)\ (C^4H^5)^2H^4Az^2,\ I^2,$	$(C^4H^4)^2\ H^4\ Az^2,\ I^2,$
$(C^4H^4)\ (C^4H^5)^4H^2Az^2,\ I^2,$	$(C^4H^4)^2\ (C^4H^5)^2H^2Az^2,\ I^2,$
$(C^4H^4)\ (C^4H^5)^6\ Az^2,\ I^2.$	$(C^4H^4)^2\ (C^4H^5)^4\ Az^2\ I^2.$

De même qu'à chaque alcool monoatomique il correspond trois

amines, primaire, secondaire, tertiaire, de même à chaque alcool polyatomique correspondent trois amines du même ordre. L'alcool est-il diatomique à la manière du glycol, on obtient trois bases diatomiques correspondant à 2 molécules d'ammoniaque; est-il triatomique comme la glycérine, il doit fournir trois bases triatomiques correspondant à 3 molécules d'ammoniaque.

Dans la réaction de la liqueur des Hollandais bromée sur l'aniline, M. Hofmann a pareillement signalé la formation d'une base qu'il désigne sous le nom d'*éthylène diphényldiamine*, et dont la constitution, analogue à celle des précédentes, est représentée par la formule

$$C^{32}H^{18}Az^2 = Az^2 \left\{ \begin{matrix} (C^4\,H^4)^{2''} \\ (C^{12}H^5)^2 \end{matrix} \right\}.$$

En même temps que cette base prend naissance, il s'en forme une autre qui appartient à la classe des monoamines, dont la composition est représentée par la formule

$$C^{16}H^9Az = Az \left\{ \begin{matrix} (C^4H^4)'' \\ C^{12}H^5 \end{matrix} \right\}.$$

§ 1428. Dans l'action réciproque des monoamines primaires et des chlorures ou bromures diatomiques, il se forme, suivant les dernières recherches de M. Hofmann, deux groupes d'ammoniaques composées, le bromure fixant 1 ou 2 molécules de monoamine pour donner naissance à deux séries de sels : l'une monoatomique, l'autre diatomique. Considérons ici le cas le plus simple, celui ou nous faisons réagir sur l'ammoniaque la liqueur des Hollandais bromée.

Les deux séries qui prennent naissance dans ce cas particulier peuvent s'exprimer au moyen des formules suivantes :

SÉRIE MONOATOMIQUE.	SÉRIE DIATOMIQUE.
Bases brométhyliques.	Bases éthyléniques.
$(C^4H^4Br)\,H^3AzBr$,	$(C^4H^4)''\,H^6Az^2Br^2$,
$(C^4H^4Br)^2H^2AzBr$,	$(C^4H^4)''^2H^4Az^2Br''$,
$(C^4H^4Br)^3H\,AzBr$,	$(C^4H^4)''^3H^2Az^2Br^2$,
$(C^4H^4Br)^4\quad AzBr$,	$(C^4H^4)''^4\quad Az^2Br^2$.

En remplaçant successivement l'ammoniaque par des mono-

amines primaires, secondaires et tertiaires, on obtient des résultats parfaitement semblables.

Si nous éliminons le brome latent des sels de la première série soit aux dépens de l'eau, soit aux dépens de l'éthylène lui-même, nous aurons deux nouvelles classes de sels qui ne différeront de la première qu'en ce que, dans le premier cas, la molécule de brome sera remplacée par le résidu HO, tandis que dans le second cas le groupement

$$C^4H^4Br$$

sera remplacé par le groupement

$$C^4H^3 = C^4H^4Br - BrH.$$

L'action du bibromure d'éthylène sur l'ammoniaque ne produira donc pas moins de seize sels, l'éthylamine en fournira douze, la diéthylamine huit, tandis que la triéthylamine en engendrera quatre seulement.

Or, si nous faisons agir maintenant de l'ammoniaque sur une monoamine bromée, le brome latent sera éliminé par cette ammoniaque comme il l'était tout à l'heure par l'eau, et nous obtiendrons dès lors une diamine.

C'est ce qu'exprime l'équation

$$[(C^4H^4Br)H^3Az]Br + AzH^3 = [(C^4H^4)''H^6Az^2]Br^2.$$

§ 1429. L'observation précédente nous permet de comprendre avec la plus grande facilité le mécanisme si simple de la formation des bases polyatomiques d'ordre de plus en plus élevé. En effet, si nous faisons agir l'ammoniaque sur des monoamines bromées dont le nombre des molécules de brome augmente graduellement dans le radical, nous obtiendrons des bases dont l'atomicité ira en croissant à mesure que la substitution du brome dans le radical fera des progrès. C'est ce dont il est facile de se rendre compte à l'inspection des équations suivantes :

$$(C^mH^{n-1}Br)H^3Az,\ Br + AzH^3 = [(C^mH^{n-1})''\ H^6\ Az^2]Br^2,$$
$$(C^mH^{n-2}Br^2)H^3Az,\ Br + 2AzH^3 = [(C^mH^{n-2})'''\ H^9\ Az^3]Br^3,$$
$$(C^mH^{n-3}Br^3)H^3Az,\ Br + 3AzH^3 = [(C^mH^{n-3})^{\text{iv}}H^{12}Az^4]Br^4,$$
$$(C^mH^{n-4}Br^4)H^3Az,\ Br + 4AzH^3 = [(C^mH^{n-4})^{\text{v}}\ H^{15}Az^5]Br^5.$$

. . . .

On parviendrait pareillement à produire de semblables composés par l'action de l'ammoniaque sur des monoamines dans lesquelles le radical bromé aurait subi des condensations successives. C'est ce qu'on peut encore exprimer à l'aide des équations

$$(C^mH^{n-1}Br)^2H^2Az,\ Br + 2AzH^3 = [(C^mH^{n-1})''^2H^8\ Az^3]Br^3,$$
$$(C^mH^{n-1}Br)^3H\ Az,\ Br + 3AzH^3 = [(C^mH^{n-1})''^3H^{10}Az^4]Br^4,$$
$$(C^mH^{n-1}Br)^4\ Az,\ Br + 4AzH^3 = [(C^mH^{n-1})''^4H^{12}Az^5]Br^5.$$

On voit donc qu'à l'aide des méthodes dont M. Hofmann a doté la science on peut non-seulement obtenir un nombre pour ainsi dire illimité de monoamines, mais qu'on peut engendrer des bases polyatomiques dont le nombre est en quelque sorte infini.

§ 1430. On connaît aujourd'hui, grâce aux recherches récentes de M. Hofmann, des alcalis polyatomiques phosphorés et arséniés qui se produisent par un mécanisme tout semblable, mais à l'égard desquels je n'entrerai dans aucun développement.

Qu'il me suffise de vous dire qu'en faisant agir le dibromure d'éthylène sur la triéthylphosphine et sur la triéthylarsine, on obtient quatre sortes de sels distincts dont une diatomique, et que la réaction qui donne naissance à ces composés est entièrement calquée sur celle qui se produit dans le contact de ce même corps avec la triéthylamine.

CHAPITRE SOIXANTE-TROISIÈME.

URÉES.

Généralités sur les urées. — Urée normale. — Préparation; propriétés. — Examen de quelques urées composées. — Éthylurée. — Diéthylurée. — Phénylurée. — Diphénylurée. — Urées azophosphorées. — Urées à radicaux d'acides.

---

§ **1431**. A l'ammoniaque ainsi qu'à ses dérivés dont je vous ai tracé l'histoire dans le chapitre précédent, vient se rattacher un groupe de corps dont l'urée normale peut être considérée comme le type et qu'on désigne pour cette raison sous le nom d'*urées composées*. Tous ces produits qui jouent le rôle de bases faibles, et qui se caractérisent par la propriété de former avec l'acide azotique des sels peu solubles et facilement cristallisables, peuvent s'obtenir par le contact direct de l'acide cyanique avec les diverses bases ammoniacales.

Qu'on fasse arriver des vapeurs cyaniques dans de l'ammoniaque ou qu'on porte à l'ébullition la dissolution du cyanate d'ammoniaque provenant de l'action réciproque du sulfate d'ammoniaque et du cyanate de potasse, et bientôt, par une simple transposition moléculaire, le cyanate ammoniacal se change en un isomère qui n'est autre que l'urée.

Remplace-t-on l'ammoniaque par une monoamine primaire, éthyliaque, amyliaque, phényliaque, etc., des phénomènes semblables se produisent: les substances mises en présence s'ajoutent et forment par leur juxtaposition une urée plus ou moins complexe, suivant la nature de la base ammoniacale employée.

La production de ces urées au moyen de la réaction de l'acide chlorocarbonique sur l'ammoniaque et ses analogues a conduit certains chimistes à considérer l'urée comme une diamine résultant de la substitution de C^2O^2 à H^2 dans la double molécule d'ammoniaque ou d'une monoamine primaire. La constitution de

l'urée normale pourrait alors s'exprimer au moyen de la formule

$$C^2H^4Az^2O^2 = Az^2 \left\{ \begin{matrix} (C^2O^2)'' \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix} \right\}.$$

En remplaçant l'hydrogène libre par les radicaux alcooliques ou divers groupements plus ou moins complexes, on donnerait ainsi naissance aux différentes urées composées.

Pareillement en faisant réagir l'acide sulfocarbonique soit sur l'ammoniaque, soit sur les diverses monoamines primaires, on détermine une élimination d'acide sulfhydrique et formation d'un produit dont la composition est entièrement comparable à celle de l'urée correspondante. Dans le cas particulier de l'ammoniaque, la composition du produit est exprimée par la formule

$$C^2H^4Az^2S^2 = Az^2 \left\{ \begin{matrix} (C^2S^2)'' \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix} \right\}.$$

Lorsqu'on traite l'urée par des acides ou des alcalis hydratés en ayant soin d'élever la température, cette substance se dédouble en donnant naissance à de l'ammoniaque et à de l'acide carbonique; cette transformation exige l'intervention de 2 équivalents d'eau. Remplace-t-on l'urée normale par une urée composée quelconque, on observe une métamorphose analogue : seulement cette fois on obtient, outre l'acide carbonique et l'ammoniaque normale, une ammoniaque conjuguée qui varie suivant la nature de l'urée sur laquelle on opère. Ainsi, dans le cas de l'éthylurée c'est de l'éthyliaque qui se dégage, la phénylurée fournirait de la phényliaque (aniline), etc.

Fait-on agir de l'acide phosphorique anhydre soit sur l'urée, soit sur la combinaison correspondante, le sulfocyanhydrate d'ammoniaque, ces corps se dédoublent en ammoniaque et acides cyanique ou sulfocyanique, ainsi que l'expriment les équations suivantes :

$$\underbrace{Az^2 \left\{ \begin{matrix} (C^2O^2)'' \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix} \right\}}_{\text{Urée normale.}} = Az \left\{ \begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \right\} + \underbrace{Az \left\{ \begin{matrix} (C^2O^2)'' \\ H \end{matrix} \right\}}_{\text{Acide cyanique.}},$$

$$\underbrace{Az^2\left\{\begin{matrix}(C^2S^2)''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}}_{\text{Urée sulfurée.}} = Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\} + \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}(C^2S^2)''\\H\end{matrix}\right\}}_{\text{Acide sulfocyanique.}}.$$

Remplace-t-on l'urée normale ou sulfurée par les diverses urées composées, on observe des résultats exactement semblables : c'est ainsi que la phénylurée et la sulfophénylurée se dédoublent, dans les circonstances que nous venons d'examiner précédemment, en cyanate de phényle et sulfocyanate de phényle. En effet on a

$$\underbrace{Az^2\left\{\begin{matrix}(C^2\ O^2)''\\(C^{12}H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\}}_{\text{Phénylurée}} = \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}C^{12}H^5\\H^2\end{matrix}\right\}}_{\text{Aniline}} + \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}(C^2\ O^2)''\\C^{12}H^5\end{matrix}\right\}}_{\text{Cyanate de phényle.}},$$

$$\underbrace{Az^2\left\{\begin{matrix}(C^2\ S^2)''\\(C^{12}H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\}}_{\text{Sulfophénylurée.}} = \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}C^{12}H^5\\H^2\end{matrix}\right\}}_{\text{Aniline.}} + \underbrace{Az\left\{\begin{matrix}(C^2\ S^2)''\\(C^{12}H^5)\end{matrix}\right\}}_{\text{Sulfocyanate de phényle.}}.$$

Cette transformation si simple de l'urée normale et du sulfocyanate d'ammoniaque en acides cyanique et sulfocyanique, et des urées composées en des produits analogues, permettra d'obtenir un grand nombre de combinaisons semblables, que la théorie nous fait prévoir, mais que l'expérience directe n'a pas encore réalisées.

Ces généralités posées, nous allons examiner rapidement les propriétés les plus saillantes de l'urée normale, ainsi que de quelques urées composées.

URÉE. Éq. = 750 ou 60.

§ **1432.** Cette substance, découverte par Rouelle le jeune dans l'urine de l'homme et des animaux, peut s'extraire facilement de ces liquides en les évaporant en consistance de sirop clair, laissant refroidir et ajoutant peu à peu de l'acide nitrique ; il se précipite bientôt des cristaux de *nitrate d'urée* qu'on décolore à l'aide du charbon animal. On dissout ensuite le sel ainsi purifié dans la plus petite quantité d'eau possible, on le décompose par le carbonate de potasse et l'on évapore à sec. En reprenant le résidu par l'alcool.

on dissout l'urée seule ; par l'évaporation, elle se dépose en cristaux.

Cette substance, qu'on rencontre dans un grand nombre de sécrétions, peut se produire de toutes pièces au moyen du cyanate d'ammoniaque. Ce sel, sans rien perdre et sans rien gagner, se transforme en effet à 120 degrés en urée, qui est un produit isomérique.

On peut facilement préparer ce produit à l'aide de la méthode suivante. On mélange 28 parties de prussiate jaune de potasse et 14 de peroxyde de manganèse réduits en poudre fine, on chauffe un peu au-dessous du rouge naissant jusqu'à ce que la combustion soit terminée. La masse refroidie est dissoute dans l'eau, puis on ajoute à la liqueur $20\frac{1}{2}$ parties de sulfate d'ammoniaque sec ; il se dépose du sulfate de potasse. En évaporant à sec et reprenant le résidu par de l'alcool, l'urée se dissout seule et peut être obtenue par l'évaporation.

Suivant M. Williamson on peut encore obtenir cette substance en chauffant l'oxamide avec de l'oxyde de mercure dans un tube de verre, sur une lampe à alcool. L'opération est terminée dès que le mélange devient grisâtre. Le résidu traité par l'eau, puis jeté sur un filtre, fournit une liqueur qui donne de l'urée cristallisée par l'évaporation.

La réaction est exprimée par la formule

$$\underbrace{C^4H^4Az^2O^4}_{\text{Oxamide.}} + 4HgO = 2CO^2 + 4Hg + \underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urée.}}.$$

§ 1433. A l'état de pureté, l'urée est incolore et inodore. Sa saveur fraîche et légèrement amère ressemble à celle du salpêtre.

Elle fond vers 120 degrés, se décompose à une température un peu supérieure, dégage de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque, et laisse un résidu blanc auquel on a donné le nom d'*amméline*. Si l'on chauffe plus fortement encore, on obtient de l'acide cyanurique, puis de l'acide cyanique, ainsi que nous l'avons fait voir § 378.

L'urée se dissout dans son propre poids d'eau froide et en toute proportion dans l'eau bouillante. Elle exige pour se dissoudre 4 parties d'alcool froid et 2 seulement d'alcool bouillant.

Le chlore décompose l'urée sous l'influence de l'eau ; on obtient de l'acide chlorhydrique, de l'acide carbonique et de l'azote.

L'acide azoteux décompose instantanément l'urée en gaz carbonique, azote et eau. La réaction peut s'expliquer à l'aide de l'équation

$$\underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urée.}} + 2\,AzO^3 = 2\,CO^2 + 4\,Az + 4\,HO.$$

Une solution d'azotate acide d'oxydule de mercure détermine la même métamorphose.

Lorsqu'on fait fondre de l'urée pure avec de la potasse caustique ou qu'on la traite par de l'acide sulfurique concentré et chaud, cette substance se convertit en acide carbonique et ammoniaque.

Cette réaction peut s'effectuer sous l'influence de l'eau seule, à la condition d'enfermer les matières dans un tube scellé à la lampe qu'on chauffe à 140 degrés. Cette réaction s'explique au moyen de l'équation

$$C^2H^4Az^2O^2 + 2\,HO = 2\,CO^2 + 2\,AzH^3.$$

La dissolution aqueuse d'urée s'altère même à la température ordinaire, quoique très-lentement, lorsqu'on l'abandonne à l'air et se transforme entièrement en carbonate d'ammoniaque ; cette transformation s'effectue rapidement, au contraire, sous l'influence de la petite quantité de matière muqueuse contenue dans les urines.

L'urée se combine avec des acides, des oxydes et quelques sels, à la manière de certains alcaloïdes, donnant ainsi naissance à des composés bien définis en fixant un équivalent d'eau.

Ces combinaisons peuvent se représenter par les formules suivantes :

Urée et oxyde de mercure. — Il existe trois combinaisons représentées par les formules

$$C^2H^4Az^2O^2,\ 2\,HgO,$$
$$C^2H^4Az^2O^2,\ 3\,HgO,$$
$$C^2H^4Az^2O^2,\ 4\,HgO.$$

Urée et oxyde d'argent :

$$C^2H^4Az^2O^2,\ 3\,AgO.$$

Urée et acides :

Chlorhydrate d'urée........	$C^2H^4Az^2O^2$, ClH,
Azotate d'urée............	$C^2H^4Az^2O^2$, AzO^5, HO,
Oxalate d'urée............	$2C^2H^4Az^2O^2$, $C^4H^2O^8$.

Urée et sels :

Chlorure de sodium et urée.	$C^2H^4Az^2O^2$, $NaCl + 2HO$,
Chlorure de mercure et urée.	$C^2H^4Az^2O^2$, $2HgCl$,
Nitrate de soude et urée....	$C^2H^4Az^2O^2$, AzO^5, NaO,
Nitrate de chaux et urée. ..	$C^2H^4Az^2O^2$, AzO^5, CaO,
Nitrate d'argent et urée.....	$C^2H^4Az^2O^2$, AzO^5, AgO,
	$C^2H^4Az^2O^2$, $2AzO^5$, AgO.

La composition de l'urée est exprimée par la formule

$$C^2H^4Az^2O^2.$$

§ 1434. Lorsqu'on maintient de l'urée pure en fusion à la température de 150 à 170 degrés, de l'ammoniaque se dégage, et l'on obtient un résidu pâteux. Celui-ci, traité par l'eau bouillante, donne une liqueur qu'on décompose par le sous-acétate de plomb et qu'on évapore à cristallisation, après avoir préalablement séparé l'excès de plomb par l'acide sulfhydrique. On obtient alors de petits cristaux grenus qu'on purifie par de nouvelles cristallisations.

Ce même produit, qu'on désigne sous le nom de *biuret,* et qui n'est autre que du bicyanate d'ammoniaque, se dissout dans l'alcool et dans l'eau. Sa dissolution dans le premier de ces liquides l'abandonne sous forme de longs feuillets anhydres.

L'acide sulfurique au maximum de concentration et l'acide azotique crdinaire le dissolvent sans l'altérer.

Sa dissolution n'est précipitée ni par les sels de plomb ni par ceux d'argent.

Une température supérieure à 170 degrés le décompose, de l'ammoniaque se dégage, et l'on obtient un résidu d'acide cyanurique.

La composition de ce produit est représentée par la formule

$$C^4H^5Az^3O^4 = Az^3 \left\{ \begin{matrix} (C^2O^2)''^2 \\ H^5 \end{matrix} \right\}.$$

URÉES COMPOSÉES.

§ 1435. On donne le nom d'*urées composées* à des produits qui renferment les éléments de l'urée normale, dans laquelle 1 ou plu-

sieurs équivalents d'hydrogène se trouvent remplacés par des radicaux d'alcool, qui forment avec les acides des sels nettement cristallisés et se décomposent à la manière de l'urée normale sous l'influence de l'eau, donnant ainsi naissance à du carbonate d'ammoniaque et à du carbonate d'une monoamine primaire.

§ 1436. Lorsqu'au lieu de traiter l'acide cyanique par l'ammoniaque, on fait agir sur ce produit des ammoniaques composées (méthylamine, éthylamine, amylamine, etc.), on obtient des substances (méthylurée, éthylurée, amylurée, etc.) qui ne diffèrent de l'urée normale qu'en ce qu'une molécule d'hydrogène s'y trouve remplacée par les groupements méthyle, éthyle, amyle, etc.; c'est ce qu'indiquent les équations suivantes:

$$C^2AzO, AzH^4O = \underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urée.}},$$

$$C^2AzO, C^2H^6AzO = \underbrace{C^4H^6Az^2O^2}_{\text{Méthylurée.}},$$

$$C^2AzO, C^4H^8AzO = \underbrace{C^6H^8Az^2O^2}_{\text{Éthylurée.}},$$

$$C^2AzO, C^{10}H^{14}AzO = \underbrace{C^{12}H^{14}Az^2O^2}_{\text{Amylurée.}},$$

. . . .

Ces mêmes composés s'obtiennent doués de propriétés identiques, en faisant réagir l'ammoniaque sur les divers éthers cyaniques:

$$\underbrace{C^2AzO, C^2H^3O}_{\text{Cyanate de méthyle.}} + AzH^3 = \underbrace{C^4H^6Az^2O^2}_{\text{Méthylurée.}},$$

$$\underbrace{C^2AzO, C^4H^5O}_{\text{Cyanate d'éthyle.}} + AzH^3 = \underbrace{C^6H^8Az^2O^2}_{\text{Éthylurée.}},$$

$$\underbrace{C^2AzO, C^{10}H^{11}O}_{\text{Cyanate d'amyle.}} + AzH^3 = \underbrace{C^{12}H^{14}Az^2O^2}_{\text{Amylurée.}}.$$

. . . .

Si, au lieu de faire agir de l'ammoniaque sur l'éther méthylcyanique, on fait agir la méthylamine, l'éthylamine, l'amylamine, etc.,

on obtient

La diméthylurée........ $C^6 H^8 Az^2 O^2$,
La méthyléthylurée..... $C^8 H^{10} Az^2 O^2$,
L'amylméthylurée....... $C^{14} H^{16} Az^2 O^2$,
....

L'action des différentes bases ammoniacales sur l'éther cyanique donne des urées analogues.

L'action de l'eau sur les cyanates de méthyle, d'éthyle, d'amyle, etc., donne la diméthylurée, la diéthylurée, la diamylurée, etc., ainsi que l'expriment les équations suivantes :

$$\underbrace{2(C^4 H^3 AzO^2)}_{\text{Éther méthylcyanique.}} + 2HO = 2CO^2 + \underbrace{C^6 H^8 Az^2O^2}_{\text{Diméthylurée.}},$$

$$\underbrace{2(C^6 H^5 AzO^2)}_{\text{Éther cyanique.}} + 2HO = 2CO^2 + \underbrace{C^{10} H^{12} Az^2O^2}_{\text{Diéthylurée.}},$$

$$\underbrace{2(C^{12} H^{11} AzO^2)}_{\text{Éther amylcyanique.}} + 2HO = 2CO^2 + \underbrace{C^{22} H^{24} Az^2O^2}_{\text{Diamylurée.}},$$

Ces derniers produits sont entièrement identiques à ceux qu'on obtient par la méthode précédente. Nous n'insisterons pas davantage sur ces résultats remarquables, dont on doit la découverte à M. Wurtz.

Nous n'examinerons ici d'une manière particulière que deux ou trois urées composées; ce que nous en dirons s'appliquera du reste à toutes les autres.

URÉES ÉTHYLIQUES.

§ 1437. L'*éthylurée* s'obtient soit en faisant agir l'éther cyanique sur l'ammoniaque liquide, soit en faisant arriver des vapeurs cyaniques dans l'éthyliaque. Elle se sépare de ses dissolutions sous la forme de beaux prismes un peu striés. L'alcool et l'éther la dissolvent avec facilité. Une température de 200 degrés la décompose en dégageant de l'ammoniaque.

La potasse la transforme à l'aide de la chaleur en carbonate, en dégageant de l'éthylamine et de l'ammoniaque.

Elle n'est pas précipitée d'une dissolution concentrée par l'acide azotique, à la manière de l'urée normale, mais on obtient aisément

un nitrate d'éthylurée en abandonnant dans le vide la solution acide des deux substances.

On obtient la *diéthylurée* par l'action réciproque de l'éthylamine et de l'éther cyanique. Cette même substance prend également naissance lorsqu'on traite l'éther cyanique par l'eau. C'est ce qu'exprime l'équation

$$\underbrace{2C^6H^5AzO^2}_{\text{Éther cyanique.}} + 2HO = 2CO^2 + \underbrace{Az^2\left\{\begin{matrix}(C^2O^2)''\\(C^4H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\}}_{\text{Diéthylurée.}}.$$

Lorsqu'on évapore au bain d'eau bouillante un mélange de cette substance et d'acide nitrique, on obtient le nitrate de diéthylurée sous la forme de prismes rhomboïdaux aplatis.

Fait-on agir sur l'éther cyanique la méthylamine, l'amylamine ou l'aniline, on obtient des urées mixtes, à radical d'éthyle et de méthyle, d'amyle et de phényle,

$$\underbrace{C^8H^{10}Az^2O^2}_{\text{Méthyléthylurée.}} = Az^2\left\{\begin{matrix}(C^2O^2)''\\(C^2H^3)(C^4H^5),\\H^2\end{matrix}\right.$$

$$\underbrace{C^{16}H^{18}Az^2O^2}_{\text{Amyléthylurée.}} = Az^2\left\{\begin{matrix}(C^2O^2)''\\(C^{10}H^{11})(C^4H^5),\\H^2\end{matrix}\right.$$

$$\underbrace{C^{18}H^{12}Az^2O^2}_{\text{Phényléthylurée.}} = Az^2\left\{\begin{matrix}(C^2O^2)''\\(C^{12}H^5)(C^4H^5).\\H^2\end{matrix}\right.$$

L'action de la diéthyliaque sur l'éther cyanique donne à son tour naissance à de la *triéthylurée*

$$\underbrace{C^6H^5AzO^2}_{\text{Éther cyanique.}} + \underbrace{C^8H^{11}Az}_{\text{Diathyliaque.}} = \underbrace{Az^2\left\{\begin{matrix}(C^2O^2)''\\(C^4H^5)^2\\(C^4H^5)H\end{matrix}\right\}}_{\text{Triéthylurée.}}.$$

Enfin lorsqu'on fait arriver des vapeurs cyaniques sur l'hydrate de tétréthylammonium, on obtient une substance cristalline qui ne diffère de l'urée normale qu'en ce que les 4 équivalents d'hydrogène de cette substance se trouvent remplacés par 4 équivalents

d'éthyle, c'est par conséquent la *tétréthylurée*. La composition de cette substance est représentée par la formule

$$C^{18}H^{20}Az^2O^2 = Az^2 \left\{ \begin{array}{l} (C^2O^2)'' \\ (C^4H^5)^4 \end{array} \right\}.$$

URÉES PHÉNYLIQUES.

§ 1438. La phénylurée, qu'on désigne encore sous le nom de *carbanilamide*, s'obtient soit en traitant l'aniline par l'acide cyanique ou le gaz chloroxycarbonique, soit en faisant agir de l'oxyde d'argent sur la sulfocarbanilide, ou en traitant la nitrobenzamide par le sulfocyanhydrate d'ammoniaque.

Cette substance se dissout facilement dans l'eau, l'alcool et l'éther. Les deux dernières dissolutions se colorent à l'air en s'altérant. La dissolution aqueuse n'éprouve aucune altération et fournit par l'évaporation spontanée de beaux prismes aplatis, transparents, assez volumineux et à peine colorés en jaune. Ces cristaux, qui renferment 2 atomes d'eau de cristallisation, fondent à 72 degrés et ne perdent leur eau qu'entre 100 et 120 degrés.

Chauffée avec de la potasse caustique, la phénylurée se dédouble en aniline et en ammoniaque, on retrouve dans la cornue du carbonate de potasse. Si l'on chauffe avec modération, il ne se dégage que de l'ammoniaque, et l'on obtient du *carbanilate de potasse;* c'est la décomposition de ce sel sous l'influence d'une température plus élevée qui fournit l'aniline et le carbonate alcalin. On peut facilement se rendre compte de ces métamorphoses au moyen des équations suivantes :

$$1^{re}\ \textit{Phase.}\quad \underbrace{C^{14}H^8Az^2O^2}_{\text{Phénylurée.}} + KO, HO = AzH^3 + \underbrace{C^{14}H^6KAzO^4}_{\text{Carbanilate de potasse.}}.$$

$$2^{e}\ \textit{Phase.}\quad \underbrace{C^{14}H^6KAzO^4}_{\text{Carbanilate de potasse.}} + KO, HO = \underbrace{C^{12}H^7Az}_{\text{Aniline.}} + 2(CO^2, KO).$$

Les sels de phénylurée possèdent une réaction acide. Ils cristallisent en général avec facilité.

La *diphénylurée*, qu'on désigne sous le nom de *flavine*, s'obtient par l'action réciproque de la binitrobenzone et du sulfhydrate d'ammoniaque :

$$C^{26}H^8Az^2O^{10} + 12SH = 8HO + 12S + C^{26}H^{12}Az^2O^2.$$

Cette matière se présente sous la forme d'aiguilles d'un jaune pâle, presque insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther. La potasse en fusion la décompose en dégageant de l'aniline.

Sa constitution est exprimée par la formule

$$C^{26}H^{12}Az^2O^2 = Az^2 \left\{ \begin{matrix} (C^2O^2)'' \\ (C^{12}H^5)^2 \\ H^2 \end{matrix} \right\}.$$

URÉES A BASE DE PHOSPHORE.

§ 1439. On doit aux recherches si intéressantes de M. Hofmann la connaissance d'urées composées à base d'azote et de phosphore, ce qui permet évidemment de prévoir la production d'urées à base de phosphore et d'arsenic. Ainsi, de même que les diverses urées peuvent être représentées par la formule générale

$$Az^2 \left\{ \begin{matrix} (C^2O^2)'' \\ X^2 \\ Y^2 \end{matrix} \right\},$$

de même on conçoit la formation d'urées représentées par des formules parallèles

$$Ph^2 \left\{ \begin{matrix} (C^2O^2)'' \\ X^2 \\ Y^2 \end{matrix} \right\}, \quad As^2 \left\{ \begin{matrix} (C^2O^2)'' \\ X^2 \\ Y^2 \end{matrix} \right\}, \quad Sb^2 \left\{ \begin{matrix} (C^2O^2)'' \\ X^2 \\ Y^2 \end{matrix} \right\}.$$

Or l'action du cyanate de phényle sur la triéthylamine engendrant une urée composée représentée par la formule

$$Az^2 \left\{ \begin{matrix} (C^2O^2)'' \\ (C^4H^5)^2 \\ C^4H^5, C^{12}H^5 \end{matrix} \right\},$$

on devait penser qu'en remplaçant la triéthylamine par la triéthylphosphine on obtiendrait nécessairement un résultat parfaitement semblable; c'est ce que l'expérience confirme : on obtient en effet dans ces circonstances le composé

$$Az\,Ph \left\{ \begin{matrix} (C^2O^2)'' \\ (C^4H^5)^2 \\ C^4H^5, C^{12}H^5 \end{matrix} \right\},$$

qui ne diffère du précédent qu'en ce que 1 équivalent d'azote se trouve remplacé par 1 équivalent de phosphore.

En remplaçant le cyanate de phényle par le sulfocyanure, on obtient avec la triéthylphosphine une urée toute semblable, représentée par la formule

$$C^{26}H^{20}AzPhS^2 = AzPh \left\{ \begin{matrix} (C^2S^2)'' \\ (C^4H^5)^2 \\ C^4H^5,\ C^{12}H^5 \end{matrix} \right\}.$$

La formation des composés précédents présente de l'intérêt en ce qu'elle nous démontre l'existence d'urées dans lesquelles les 4 équivalents d'hydrogène sont remplacés par des molécules binaires. Ces urées complexes donnent naissance à des sels nettement définis qui cristallisent avec la plus grande facilité. Quoique d'une composition très-complexe, ces urées se dédoublent à la manière de l'urée normale en leurs principes constituants, sous l'influence des acides et des alcalis.

URÉES A RADICAUX D'ACIDES.

§ 1440. M. Zinin a découvert récemment une nouvelle classe d'urées dans lesquelles partie de l'hydrogène, au lieu d'être remplacée par des radicaux alcooliques, le serait par des radicaux d'acides (acétyle, butyryle, benzoïle, etc.). On n'a pu jusqu'à présent remplacer plus de 1 équivalent d'hydrogène par ces divers groupements. Ces produits s'obtiennent facilement par l'action des chlorures des radicaux d'acides sur l'urée : c'est ce qu'expriment les équations suivantes :

$$\underbrace{Az^2 \left\{ \begin{matrix} (C^2O^2)'' \\ H^4 \end{matrix} \right\}}_{\text{Urée.}} + \underbrace{C^4H^3O^2,\ Cl}_{\text{Chlorure d'acétyle.}} = ClH + \underbrace{Az^2 \left\{ \begin{matrix} (C^2\ O^2)'' \\ C^4\ H^3O^2 \\ H^3 \end{matrix} \right\}}_{\text{Acétylurée}},$$

$$\underbrace{Az^2 \left\{ \begin{matrix} (C^2O^2)'' \\ H^4 \end{matrix} \right\}}_{\text{Urée.}} + \underbrace{C^{14}H^5O^2,\ Cl}_{\text{Chlorure de benzoïle.}} = ClH + \underbrace{Az^2 \left\{ \begin{matrix} (C^2\ O^2)'' \\ C^{14}H^5O^2 \\ H^3 \end{matrix} \right\}}_{\text{Benzoïlurée.}}.$$

Ces corps cristallisent avec facilité, mais ils sont incapables de

s'unir aux acides à la manière des autres urées. La chaleur les décompose en acide cyanurique et amides primaires, ainsi que le démontre l'équation suivante :

$$\underbrace{3\,Az^2\left\{\begin{matrix}(C^2O^2)''\\ C^4H^3O^2\\ H^3\end{matrix}\right\}}_{\text{Acétylurée.}} = \underbrace{Az^3\left\{\begin{matrix}(C^2O^2)''^{3}\\ H^3\end{matrix}\right\}}_{\text{Acide cyanurique.}} + \underbrace{3\,Az\left\{\begin{matrix}C^4H^3O^2\\ H\\ H\end{matrix}\right\}}_{\text{Acétamide.}}.$$

CHAPITRE SOIXANTE-QUATRIÈME.

HUILES ESSENTIELLES. — RÉSINES. — VERNIS.

Généralités sur les huiles essentielles. — Modes d'extraction des huiles essentielles, 1° par l'expression; 2° par la distillation avec de l'eau. — Classification des huiles essentielles. = Huiles hydrocarbonées. — Essences de térébenthine, de citron, d'orange, etc. — Combinaisons de ces huiles avec l'acide chlorhydrique; camphres artificiels. — Camphres. — Camphre des Laurinées. — Camphre de Bornéo. — Essence de cèdre. — Essences d'amandes amères, de cannelle, de camomille. — Essences de girofle et de piment. — Essence de thym. — Hydrate de thymyle et ses dérivés. — Essence de valériane. — Essence d'anis, de badiane, de fenouil. — Essences sulfurées. — Huile volatile de moutarde, de cochléaria, d'ail, etc. = Résines; généralités; modes d'extraction. — Vernis.

HUILES ESSENTIELLES.

§ **1441**. Parmi les composés si variés que la nature organique nous présente, il en est un grand nombre qui, par l'ensemble de leurs caractères, constituent une des familles les plus intéressantes de la chimie organique. Je veux parler ici des produits qui sont connus sous le nom d'*essences* ou d'*huiles essentielles*.

Il y a trente ans à peine, leur histoire était en quelque sorte à faire, on se contentait de les définir, de tracer leurs caractères généraux, mais sans pouvoir établir entre eux le moindre lien; aujourd'hui ces composés forment un groupe nombreux, important, l'un des mieux connus de la chimie organique. L'étude approfondie qui en a été faite à diverses reprises par MM. Dumas, Wöhler, Liebig, Piria, Laurent, etc., a fait avancer rapidement la science sur cette partie fort obscure avant leurs savantes recherches. Si pour ma part j'ai contribué, par des efforts constants, à éclairer quelques points de leur histoire, c'est en prenant pour modèles les travaux de ces hommes éminents.

Les huiles volatiles, véritables produits de sécrétion, se rencontrent en proportions plus ou moins notables dans les différents végétaux; elles se forment dans des circonstances encore inconnues, mais qu'il sera peut-être possible de déterminer un jour en appliquant à cette étude les ingénieux procédés que la chimie moderne a mis en œuvre, et qui ont permis de résoudre, dans ces derniers temps, des questions fort ardues que les anciennes méthodes n'eussent pas permis d'aborder.

§ 1442. Ces huiles ne sont pas indifféremment répandues dans toutes les parties des végétaux, et les différents organes d'un même végétal peuvent souvent sécréter des huiles de nature fort différente.

Tel est l'oranger, dont les feuilles, les fleurs et les fruits produisent des huiles qui ne se ressemblent en rien.

Elles ne préexistent pas toujours dans les végétaux; ainsi, les amandes amères, les fleurs d'ulmaire, la graine de moutarde noire, etc., ne contiennent pas d'huile volatile toute formée. Le concours de l'eau d'une température convenable et d'un ferment spécial, contenu dans la semence ou dans la fleur, est nécessaire à leur production; mais ces cas sont assez rares, et les huiles paraissent se former ordinairement pendant l'acte de la végétation.

Lorsque ces huiles sont directement sécrétées par le végétal, on observe que leur production peut singulièrement varier avec les circonstances physiques; on sait, par exemple, qu'une vive lumière, qu'une température suffisamment élevée, exercent une influence favorable; c'est ainsi que les espèces qui végètent dans le Midi donnent une proportion d'huile beaucoup plus forte que celles qui croissent dans un climat tempéré. En outre, on sait qu'aux approches de la maturation de la graine, elles deviennent beaucoup plus abondantes.

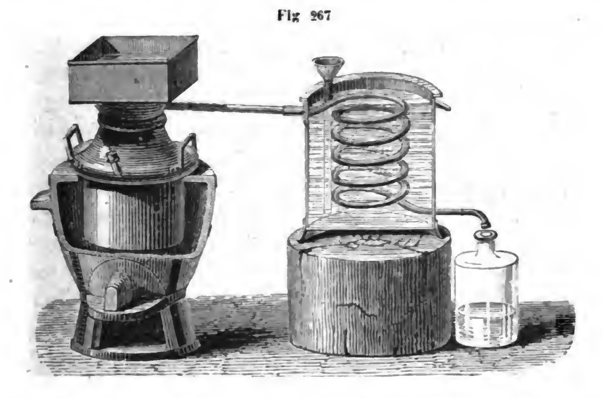
Dans les fleurs, l'huile paraît se former constamment à la surface et se volatilise à mesure qu'elle prend naissance; de là l'odeur qu'elles exhalent. Dans la tige, les feuilles et les fruits, elle est ordinairement emprisonnée dans des cellules, ce qui permet de dessécher la plante, sans occasionner de perte d'huile.

§ 1443. Deux procédés peuvent être employés pour l'extraction des huiles volatiles : l'un, qu'on n'applique guère qu'aux zestes dont la partie charnue de certains fruits se trouve enveloppée, con-

siste à soumettre la matière réduite en pulpes à l'action d'une pression plus ou moins forte; le second, qu'on met en pratique pour la majeure partie des essences, consiste à placer la plante dans un alambic avec de l'eau, et à soumettre ce mélange à une distillation ménagée : l'huile, entraînée par les vapeurs aqueuses, vient alors se condenser dans un récipient.

L'alambic employé pour cette distillation ressemble entièrement à celui dont on se sert pour la distillation de l'alcool ou de l'eau (*fig.* 267). On fait d'ordinaire la cucurbite très-évasée dans

Fig 267



le but d'augmenter la surface de chauffe et de rendre la vaporisation plus rapide. Un trou pratiqué dans la paroi de la partie supérieure du chapiteau, qu'on maintient bouché tant que dure la distillation, permet d'introduire de nouveau liquide dans la cucurbite sans être obligé de démonter l'alambic.

Si l'on ajoute aux plantes une quantité d'eau trop considérable, on n'obtient pas d'huile, mais seulement une eau distillée possédant l'odeur de l'essence; si pour éviter cet inconvénient on emploie trop peu d'eau, la plante s'attache au fond du vase, se décompose et fournit des huiles empyreumatiques qui, se mêlant à l'huile essentielle, en détruisent la suavité.

On peut obvier à cet inconvénient en introduisant les plantes dans un bain-marie métallique et les faisant traverser par la vapeur; de cette façon la matière organique ne pouvant atteindre une tem-

pérature supérieure à 100 degrés, ne saurait se décomposer et par suite fournir de produits étrangers.

La distillation à la vapeur est surtout avantageuse pour les plantes dont l'odeur est douce et agréable. Les produits peuvent être employés immédiatement, ce qui ne saurait avoir lieu dans l'autre cas, en raison du goût de feu que les eaux faites avec le plus de soin, mais à feu nu, conservent pendant assez longtemps.

Si l'huile qu'on veut recueillir est plus légère que l'eau, on fait usage d'un récipient particulier qu'on désigne sous le nom de *récipient florentin*. C'est une sorte de flacon conique, large à la partie inférieure, étroit à la partie supérieure (*fig.* 268), et muni d'une tubulure latérale, placee immédiatement au-dessus du fond, mais qui ne monte pas aussi haut que son col. L'huile et l'eau se rassemblent dans le récipient, l'huile surnage et gagne ainsi la partie étroite de l'appareil, tandis que l'eau occupe la partie la plus large. Dès que l'huile se trouve au niveau de la branche supérieure du tube recourbé, l'eau s'écoule à mesure qu'elle arrive par le bec de ce tube. De cette façon, l'huile se rassemble constamment dans le récipient, tandis que l'eau s'en échappe par le bec.

Fig. 268.



Pour les huiles pesantes, il faudrait employer un récipient présentant une disposition inverse, c'est-à-dire plus étroit à la partie inférieure.

On doit à M. Amblard une légère modification au moyen de laquelle on évite des pertes lorsqu'il s'agit d'huiles légères. Celle-ci consiste à adapter au col du récipient, par l'intermédiaire d'un bouchon, un tube droit assez large, terminé à sa partie inférieure en une pointe effilée qui plonge presque jusqu'au fond du vase. C'est dans ce tube qu'arrive au fur et à mesure le produit de la condensation de la vapeur. L'huile plus légère y demeure tout entière, tandis que l'eau se répand dans toute la capacité du récipient. Dès qu'on a mis fin à l'opération, il suffit de boucher l'extrémité ouverte avec le pouce, puis, après avoir enlevé le tube qui fait ainsi fonction de pipette, de faire écouler l'eau, puis de recevoir l'huile dans un flacon.

Il y a de l'intérêt au point de vue du rendement à se servir pour distiller les plantes d'une eau déjà saturée d'huile par une première opération.

Les huiles volatiles présentent, en général, une résistance à passer à la distillation que leur volatilité ne saurait faire prévoir. Cela tient à ce que souvent elles sont unies à d'autres matières qui détruisent leur tension : tantôt c'est une huile grasse, tantôt une substance cireuse ou résineuse.

§ 1444. De même que les huiles grasses, la plupart des huiles volatiles sont formées de deux principes : l'un, liquide à la température ordinaire, qu'on désigne sous le nom d'*éléoptène ;* l'autre, solide, généralement fusible à une température peu élevée, qu'on désigne sous le nom de *stéaroptène*. Le camphre, par exemple, est une véritable huile essentielle concrète.

Les unes, et celles-là sont en très-grand nombre, renferment deux éléments seulement, le carbone et l'hydrogène ; et, chose bien digne de remarque, il n'est aucun végétal qui ne renferme de ces huiles hydrocarbonées. Néanmoins la majeure partie des huiles volatiles contiennent, en outre, de l'oxygène. Toutes les huiles volatiles pesantes en renferment même ordinairement une proportion assez forte ; ainsi, l'huile de girofle en contient 22 pour 100 de son poids, et l'huile volatile fournie par la fleur du *Gaultheria procumbens* en renferme jusqu'à 31,5 pour 100.

Il est quelques huiles qui renferment, en outre, de l'azote et du soufre ; mais ces dernières sont en fort petit nombre.

Dans toutes les huiles volatiles connues, à de rares exceptions (huiles de rue, de menthe, etc.), le carbone est à l'hydrogène dans un rapport plus grand que celui de 1 à 1, rapport qu'on rencontre dans le gaz oléfiant et ses congénères. On s'explique alors facilement pourquoi ces produits brûlent avec une flamme fuligineuse et de couleur rougeâtre ; car une proportion notable de carbone, échappant à la combustion, se dépose à l'état de noir de fumée dans l'intérieur de la flamme, et la refroidit assez pour lui ôter son éclat.

Les huiles volatiles oxygénées sont toujours accompagnées d'huiles hydrocarbonées. Les essences de cumin, d'ulmaire, de gaultheria, de piment, de girofle, de camomille, de valériane, etc., nous en offrent des exemples.

Ce carbure d'hydrogène possède le plus souvent la composition de l'huile de térébenthine; il joue probablement un rôle important dans la végétation, et peut-être est-ce là le point de départ de la formation des huiles qui renferment de l'oxygène. La séparation du carbure d'hydrogène de l'huile oxygénée est ordinairement assez facile à opérer, le point d'ébullition de cette dernière étant presque toujours de beaucoup supérieur à celui du premier.

Dans un travail que nous avons publié sur ces matières, M. Gerhardt et moi, nous avons constaté la présence de ce carbure d'hydrogène dans un grand nombre d'huiles oxygénées naturelles, en faisant usage d'hydrate de potasse chauffé à une température capable d'en opérer la fusion; dans cette circonstance, l'huile oxygénée, décomposant l'eau de l'hydrate alcalin, fixe son oxygène pour produire un acide qui possède toujours une relation de composition fort simple avec elle, tandis que l'huile hydrocarbonée, n'éprouvant aucune altération de la part de cet agent, se sépare et passe à la distillation.

Dans certains cas il existe entre le carbure d'hydrogène et l'huile oxygénée des relations d'une extrême simplicité, qui tendent à faire supposer que la seconde dérive du premier par un simple phénomène de substitution.

Ainsi, la partie oxygénée de l'essence de cumin a pour formule

$$C^{20}H^{12}O^{2},$$

tandis que le carbure d'hydrogène qui l'accompagne est représenté par la formule

$$C^{20}H^{14}.$$

Ce dernier prend-il d'abord naissance dans la graine pour fournir ensuite, par un phénomène de substitution, l'huile oxygénée, ou bien ces deux produits se forment-ils simultanément? C'est ce qu'on ne saurait décider aujourd'hui. Dans le but de résoudre cette question, nous avons fait agir sur le cymène $C^{20}H^{14}$, M. Gerhardt et moi, divers agents d'oxydation, tels que l'acide azotique faible, l'acide chromique, le peroxyde de plomb, un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse. Dans ces diverses circonstances l'huile s'oxyde, forme des produits cristallisés, doués de propriétés acides, mais ne donne pas de *cuminol* (*principe oxygéné de l'essence de cumin*).

§ 1445. Ces huiles si diverses peuvent pour la plupart se ramener à un petit nombre de types bien définis, ainsi que l'a proposé M. Dumas, et l'on peut, dans l'état actuel de nos connaissances sur ces produits, établir, en ce qui les concerne, une classification fort simple, entièrement basée sur l'observation des faits.

Je diviserai donc ces composés en quatre genres, ainsi qu'il suit :

1°. Genre hydrocarbure.	Essence de térébenthine..	$C^{20}H^{16}$,
	Essence de poivre......	$C^{15}H^{12}$,
	Essence de citron.......	$C^{10}H^{8}$,
	Essence d'orange........	$C^{10}H^{8}$,
	Cymène..............	$C^{20}H^{14}$;
	....	
2°. Genre alcool.......	Huile de pomme de terre.	$C^{10}H^{12}O^{2}$,
	Essence de menthe......	$C^{20}H^{20}O^{2}$;
3°. Genre aldéhyde.....	Ess. d'amandes amères..	$C^{14}H^{6}O^{2}$.
	Essence de cannelle.....	$C^{18}H^{8}O^{2}$,
	Essence de cumin.......	$C^{20}H^{12}O^{2}$.
	....	
4°. Genre acide........	Huile volatile de piment.	$C^{20}H^{12}O^{4}$.
	Huile volatile de girofle..	$C^{20}H^{12}O^{4}$.

On pourrait alors placer dans une catégorie spéciale les essences diverses qui, par l'ensemble de leurs caractères, ne sauraient encore aujourd'hui trouver place dans les groupes précédents.

Quant aux essences sulfurées, elles forment un groupe à part dont nous dirons quelques mots seulement en terminant ce chapitre, après avoir soumis à un examen attentif les différents genres que nous venons d'établir.

Les huiles volatiles qui appartiennent à ces quatre groupes présentent des réactions de la plus grande netteté; aussi leur étude a-t-elle jeté beaucoup de lumière sur la constitution des matières organiques.

Cette classification établie, nous allons passer en revue ces différents genres, et tout d'abord nous examinerons les *huiles hydrocarbonées*.

PREMIER GROUPE.

GENRE HYDROCARBURE.

§ 1446. Les diverses huiles volatiles qui appartiennent à ce groupe sont comprises dans un petit nombre de formules ordinairement fort simples; ces composés présentent, en outre, des cas d'isomérie nombreux et pleins d'intérêt.

Il existe, par exemple, un nombre considérable d'huiles volatiles représentées par la formule

$$C^{20}H^{16}, \text{ Éq.} = 1700 \text{ ou } 136$$

qui correspond à 4 volumes de vapeur; les huiles de térébenthine, de citron, d'orange, de copahu, de poivre, d'élemi, de cubèbe, etc., sont dans ce cas.

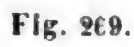
On observe, il est vrai, des différences dans le point d'ébullition, la densité, le pouvoir réfringent, la chaleur spécifique, le pouvoir rotatoire, etc., de ces nombreux produits; mais ces différences sont très-faibles et ne sauraient établir de distinctions nettes entre eux.

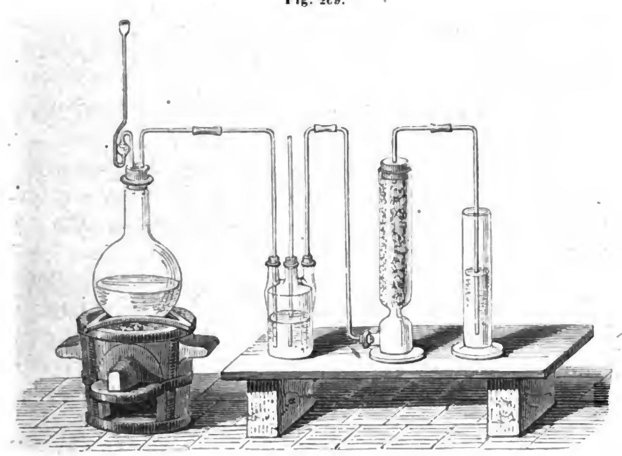
L'action que l'acide chlorhydrique sec exerce sur ces différents carbures d'hydrogène permet, au contraire, de les classer en trois catégories bien distinctes. Ainsi, qu'on fasse arriver ce gaz bien pur et complétement desséché dans les essences de térébenthine, de cubèbe et de citron, convenablement refroidies (*fig.* 269), et dans les trois cas on obtiendra, d'une part un produit cristallin doué d'une odeur camphrée, de l'autre un résidu liquide. En apparence les résultats sont donc les mêmes; mais l'analyse nous apprend qu'il n'en est pas ainsi.

La matière cristalline résulte bien, dans les trois cas, de l'union de l'acide chlorhydrique avec le carbure d'hydrogène; mais si l'on compare les proportions du carbure qui s'unissent à un poids donné d'acide chlorhydrique, on trouve qu'elles sont dans les rapports de $\frac{1}{2}$, $\frac{2}{3}$, 1 : c'est-à-dire que la composition de ces produits peut être représentée par les formules

$C^{20}H^{16}, ClH,$	$C^{15}H^{12}, ClH,$	$C^{10}H^{8}, ClH.$
Camphre de térébenthine.	Camphre de cubèbe.	Camphre de citron.

Ainsi, bien que ces composés renferment le carbone et l'hydro-


Fig. 269.



gène dans le même rapport, bien que l'état de condensation soit le même de part et d'autre, il faut néanmoins admettre que leur constitution moléculaire intime est différente, puisque leur pouvoir saturant n'est pas le même. Les combinaisons liquides qui prennent naissance en même temps que les produits cristallisés nous offrent des résultats semblables.

Ainsi, pour les carbures d'hydrogène de la forme

$$C^5H^4,$$

il existe trois types bien distincts qu'on peut représenter ainsi :

$$C^{20}H^{16}, \quad C^{15}H^{12}, \quad C^{10}H^8.$$

On peut passer du premier groupement moléculaire au dernier, ainsi qu'il résulte des expériences de M. Deville. Ce chimiste a fait voir, en effet, que l'hydrate d'essence de térébenthine cristallisé, qu'on peut obtenir si facilement par le méthode de M. Wiggers, étant traité par le gaz chlorhydrique sec, donne une combinaison cristallisée qui n'est pas le chlorhydrate d'essence de

térébenthine

$$C^{20}H^{16}, ClH,$$

comme on aurait pu s'y attendre, mais bien le chlorhydrate d'essence de citron

$$C^{10}H^{8}, ClH.$$

Ce dernier, décomposé par la chaux vive à l'aide de la chaleur, reproduit, en effet, le *citrène*, doué de l'odeur suave qui le caractérise. Ce résultat est d'une haute importance, puisqu'il nous apprend qu'il est possible d'opérer, à l'aide des réactifs, la transmutation d'un produit naturel en un autre produit également fourni par la nature.

Ce sont probablement des différences entre l'arrangement des molécules, différences trop faibles pour rompre l'équilibre du groupement $C^{20}H^{16}$ ou $C^{10}H^{8}$, qui distinguent ces variétés qu'on rencontre dans un aussi grand nombre d'espèces végétales.

§ 1447. Les produits naturels représentés par la formule

$$C^{20}H^{16}$$

s'altèrent facilement sous l'influence des différents agents chimiques; en présence de quelques-uns, ils éprouvent de simples modifications isomériques : c'est ainsi que l'essence de térébenthine se transforme en colophène et térébène, en présence de l'acide sulfurique concentré.

Est-ce un simple phénomène de contact, comme on en a tant signalé depuis quelques années, qui produit dans la circonstance actuelle ce changement moléculaire, ou bien s'est-il formé tout d'abord entre l'acide minéral et l'huile hydrocarbonée une combinaison que la chaleur est venue détruire ensuite, en mettant en liberté non plus l'huile primitive, mais des produits dans lesquels les atomes sont différemment groupés?

C'est à cette dernière hypothèse que M. Deville s'est arrêté. Il admet qu'au contact de l'acide l'huile naturelle s'est partagée en deux produits isomériques, le térébène et le camphène, résultat que cette huile nous offre, du reste, sous l'influence d'autres acides.

Le sulfate de térébène, qui ne présente qu'une assez faible stabilité, se détruirait bientôt sous l'influence de la chaleur, et la

portion qui échapperait à l'action décomposante de l'acide passerait à la distillation; tandis que le sulfate de camphène, beaucoup plus stable, ne se détruirait qu'à une température plus élevée. Mais à cette température le camphène, à l'état naissant, éprouverait une condensation double et donnerait naissance au colophène.

L'expérience est d'accord avec cette manière de voir, et, en effet, les premiers produits ne renferment guère que du terébène; le colophène, au contraire, distille en abondance à la fin de l'opération.

Ces deux produits, d'après les observations de M. Deville, prennent encore naissance dans la distillation de la colophane, résultat important à prendre en considération dans la discussion relative à la formation des résines.

La transformation du camphène en colophène n'est pas un fait isolé, et la production de l'éther et de ses analogues repose absolument sur les mêmes principes.

§ 1448. Toutes les huiles hydrocarbonées naturelles forment avec l'acide chlorhydrique deux combinaisons, l'une liquide, l'autre cristallisée; celles-ci, distillées sur des bases telles que la potasse, la baryte, la chaux, se détruisent en produisant des chlorures alcalins, tandis qu'il passe à la distillation une huile formée de carbone et d'hydrogène présentant exactement la composition de l'huile primitive, mais constituée moléculairement d'une manière différente. Ainsi l'huile de térébenthine, telle qu'on l'extrait de la matière molle qui exsude des pins par la distillation avec de l'eau, jouit de la propriété de dévier le plan de polarisation vers la droite; tandis que les huiles qu'on retire de la distillation du camphre artificiel liquide ou cristallisé sur la chaux vive, sont entièrement dépourvues de cette propriété. Les huiles hydrocarbonées, séparées de l'acide chlorhydrique auquel elles étaient unies, peuvent se combiner de nouveau avec ce gaz; les chlorhydrates qui en résultent fournissent, lorsqu'on les distille ensuite sur de la chaux, des produits doués de la même composition, mais dont l'arrangement moléculaire est encore différent.

L'essence de térébenthine nous offre donc un exemple de polymérie des plus remarquables. Ses congénères, essence de citron, de cubèbe, etc., jouissent de propriétés analogues à celles que nous venons de décrire. On comprend dès lors que le nombre des

carbures isomères de l'essence de térébenthine est en quelque sorte illimité.

§ 1449. En général, les carbures d'hydrogène produits artificiellement (naphtalène, benzène, naphtène, cumène, etc.), possèdent une stabilité beaucoup plus considérable que ceux qui ont été produits au sein de la végétation, comme si ces derniers conservaient encore ce cachet particulier qui distingue les matières qui ont pris naissance sous l'influence de la vie de celles que nous engendrons sous l'influence de forces plus ou moins brutales.

Il est enfin une remarque que je dois faire ici : c'est que les hydrogènes carbonés qui accompagnent les huiles volatiles oxygénées possèdent une stabilité plus considérable que les autres. Exemple : cymène, camomillène, valérène, etc.

Les carbures d'hydrogène naturels, en présence de l'oxygène et de la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère, peuvent fixer l'un ou l'autre de ces éléments, ou tous deux à la fois, et produire soit des substances résineuses, soit de véritables hydrates parfaitement définis. Ainsi, la plupart des huiles de la famille des Labiées présentent une composition telle, qu'on peut les considérer comme formées de l'union du carbure

$$C^{20}H^{16}$$

avec des quantités variables d'eau. Les essences d'absinthe, de cajeput, etc., offrent même une composition telle, qu'on peut les représenter par la formule

$$C^{20}H^{16}, 2HO.$$

Ces composés, qu'on a cru pouvoir assimiler jusqu'à un certain point aux alcools, mais qui sous beaucoup de rapports en diffèrent d'une manière essentielle, se détruisent lorsqu'on les distille sur l'acide phosphorique anhydre, en abandonnant à ce dernier les 2 molécules d'eau tandis que le carbure $C^{20}H^{16}$ devient libre.

La formation des résines est elle-même liée, sans doute, d'une manière simple à l'existence de ces carbures d'hydrogène, qui les accompagnent toujours en proportions plus ou moins fortes; ici se présente néanmoins une difficulté sérieuse sur la dérivation de ces produits. D'après M. Henri Rose, la colophane, ou, pour mieux dire, les acides pinique et sylvique qu'elle renferme, résulteraient

d'une simple oxydation des carbures d'hydrogène contenus dans la térébenthine, tandis qu'en partant des analyses de MM. Dumas, Laurent, Blanchet et Sell, le carbone et l'hydrogène ne se retrouveraient plus dans ces résines dans le même rapport que dans l'huile de térébenthine. Les analyses de ces chimistes semblent indiquer, en effet, une perte d'hydrogène et substitution d'une proportion supérieure d'oxygène.

Tant que la quantité d'oxygène qui s'est implantée dans la substance primitive est proportionnelle à la quantité d'hydrogène enlevée, la résine est parfaitement neutre; c'est ce qu'on observe dans les produits désignés sous le nom de *sous-résines*. S'il y a fixation d'un excès d'oxygène, la résine qui prend naissance jouit, au contraire, de propriétés acides.

Quel que soit le mode de dérivation qu'on admette, et, pour ma part, je suis disposé à adopter le dernier, il n'en demeure pas moins à peu près constant que le carbure d'hydrogène est le point de départ de la formation de ces différents produits.

En voyant les carbures d'hydrogène naturels fournir, par la fixation d'un certain nombre d'équivalents d'oxygène ou d'eau, des composés qui présentent la plus exacte ressemblance, soit avec certaines huiles volatiles oxygénées naturelles, soit avec les résines, il paraît, en effet, assez rationnel de penser que les carbures d'hydrogène sont les premiers produits élaborés par le végétal, et que les composés oxygénés de nature semblable qui les accompagnent sont le résultat d'une action secondaire opérée sous l'influence des éléments de l'atmosphère.

Le carbure d'hydrogène

$$C^{20}H^{16}$$

peut donc être considéré comme le centre d'une foule de composés qui en dérivent, soit en se constituant moléculairement d'une manière différente, soit en s'oxygénant ou fixant les éléments de l'eau.

Ainsi, pour n'en citer qu'un exemple, le *bornéène*

$$C^{20}H^{16} = 4 \text{ vol. vap.},$$

placé dans des circonstances convenables, fixe 2 molécules d'eau et produit le *bornéol*

$$C^{20}H^{16}, H^2O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

Celui-ci, distillé sur des substances déshydratantes, peut restituer l'eau qu'il s'était assimilée pour laisser dégager le bornéène intact.

Ce même bornéol, soumis à des influences oxydantes, perd de l'hydrogène qui se brûle sans remplacement, et donne naissance au camphre des Laurinées. J'ai tout lieu de croire que dans ce cas l'action se porte sur le carbure d'hydrogène $C^{20}H^{16}$ qui, perdant H^2, devient alors $C^{20}H^{14}$ (camphogène, cymène). Ce dernier, restant uni aux 2 molécules d'eau formées, constituerait le camphre ordinaire; et ce qui prouve évidemment qu'il doit en être ainsi, c'est que ce dernier, à son tour, traité par l'acide phosphorique anhydre, lui cède les 2 molécules d'eau qu'avait fixées le bornéène, en laissant dégager le carbure $C^{20}H^{14}$.

Le camphre

$$C^{20}H^{16}O^2$$

ne saurait donc être considéré comme un oxyde du radical

$$C^{20}H^{16}$$

et, en effet, on n'a pu jusqu'à présent produire cette combinaison par oxydation directe; tout porte à croire, au contraire, que c'est un carbure d'hydrogène hydraté.

Les carbures d'hydrogène compris dans la formule

$$C^{20}H^{16}$$

ne sont pas les seuls que la nature nous présente. Il en existe un second

$$C^{20}H^{14}, \text{ Éq.} = 1675 \text{ ou } 134,$$

qui ne diffère du précédent que par 2 molécules d'hydrogène, et qu'on peut considérer à son tour comme la tête d'une série.

Celui-ci, en gagnant H^2O^2, donne le camphre des Laurinées; en perdant H^2 et gagnant O^2, il produirait

$$C^{20}H^{12}O^2,$$

substance neutre comme le carbure d'hydrogène dont elle dérive, qui représente la composition des essences d'anis, de badiane, de fenouil, d'estragon, de cumin, etc., qui sont identiques au point de vue analytique, mais dont la constitution moléculaire est entièrement différente.

Ainsi, tandis que le produit oxygéné des essences d'anis, de badiane et de fenouil doux est solide, cristallisable et fusible à + 18 degrés seulement, le principe oxygéné des essences de fenouil amer et d'estragon est encore liquide à — 12 degrés. Néanmoins ces deux produits, quoique présentant des différences dans les propriétés physiques, donnent les mêmes résultats sous l'influence des réactifs.

L'essence de cumin, liquide comme celle de fenouil amer et d'estragon, se comporte d'une manière toute différente. Ainsi, tandis que les essences d'anis et de fenouil peuvent être distillées sur de l'hydrate de potasse chauffé à 250 degrés, sans éprouver la plus légère altération, l'essence de cumin, au contraire, placée dans les mêmes circonstances, décompose l'eau de l'hydrate alcalin, en fixe l'oxygène et se transforme en un acide qui présente avec l'essence une relation fort simple. En effet, on a

Essence de cumin...........	$C^{20}H^{12}O^2$,
Acide cuminique.............	$C^{20}H^{12}O^4$.

L'acide azotique étendu, bouilli avec l'essence de cumin, la transforme pareillement en acide cuminique, en lui fournissant de l'oxygène. Avec les essences d'anis, de badiane, de fenouil, d'estragon, les choses se passent tout autrement : tandis que dans le cas précédent 2 molécules d'oxygène s'ajoutent au type

$$C^{20}H^{12}O^2,$$

ici la molécule est altérée dans son essence ; elle se dédouble en

$$C^4H^4 + C^{16}H^8O^2,$$

C^4H^4 se brûle en donnant de l'acide carbonique et de l'acide oxalique ; $C^{16}H^8$ fixe successivement 2 et 4 molécules d'oxygène en produisant un liquide huileux, pesant, analogue à l'hydrure de salicyle et à l'essence d'amandes amères, puis ce dernier absorbe plus tard, à son tour, 2 nouvelles molécules d'oxygène en donnant un produit solide cristallisable, l'acide anisique.

On a donc les trois produits successifs

$$C^{16}H^8O^2,$$
$$C^{16}H^8O^4,$$
$$C^{16}H^8O^6,$$

qui nous offrent des phénomènes d'oxydation analogues à ceux que nous présentent les corps de la nature minérale.

Si, en même temps que le carbure d'hydrogène $C^{20}H^{14}$ perd H^2 et gagne O^2, il fixe en outre de l'oxygène, alors le produit présente les caractères qui distinguent les acides.

C'est ainsi que l'essence de girofle, qu'on peut considérer comme dérivant, de même que les produits précédents, du carbure $C^{20}H^{14}$, présente tous les caractères d'un véritable acide.

Les essences de cumin et de girofle proviennent toutes deux des semences de plantes qui appartiennent à la même famille, celle des Ombellifères; elles ne diffèrent l'une de l'autre que par 2 molécules d'oxygène. En effet, on a

Essence de cumin......................	$C^{20}H^{12}O^2$,
Essence de girofle (acide cariophyllique)....	$C^{20}H^{12}O^4$.

La première peut, ainsi que nous l'avons vu plus haut, fixer 2 molécules d'oxygène sous l'influence de l'acide nitrique faible, de l'acide chromique, de l'hydrate de potasse, et fournit une substance cristalline acide, isomérique avec l'*acide cariophyllique*, présentant, en outre, la même capacité de saturation que ce dernier, mais en différant essentiellement par les caractères physiques et chimiques. Ce qui sert surtout à différencier ces deux produits, c'est la résistance que présente l'acide cuminique aux agents d'oxydation, tandis que l'acide cariophyllique se dédouble avec une extrême facilité sous les mêmes influences, pour se résoudre en des composés très-simples; c'est ainsi que l'acide nitrique, même étendu, réagit avec violence sur ce produit, en fournissant une abondante cristallisation d'acide oxalique.

L'isomérie, cette propriété si curieuse, et qui nous est entièrement inconnue dans son essence, se rencontre à chaque pas dans les huiles volatiles; l'examen comparatif des propriétés physiques de ces sortes de produits nous conduira, sans doute, à des résultats importants, mais qu'il serait difficile de prévoir, aucune recherche n'ayant été jusqu'à présent entreprise dans cette voie.

Les groupements $C^{18}H^8O^2$ et $C^{14}H^6O^2$, qui constituent les types de séries cinnamique et benzoïque, dérivent peut-être aussi d'hydrogènes carbonés ayant pour composition $C^{18}H^{10}$ et $C^{14}H^8$. Peut-être encore dérivent-ils d'hydrogènes carbonés polymériques

$C^{12}H^{6}$ et $C^{16}H^{8}$ unis à 1 équivalent d'oxyde de carbone; mais ce sont là de pures spéculations qui ne doivent pas nous arrêter plus longtemps dans un ouvrage de cette nature.

§ 1450. L'expérience nous apprend qu'à mesure que l'oxygène s'accumule dans un composé, le point d'ébullition s'élève et la stabilité diminue; ainsi le carbure d'hydrogène $C^{20}H^{14}$ bouillant à 165 degrés, les essences de cumin et d'anis, qui n'en diffèrent que par la substitution de 2 molécules d'oxygène à 2 molécules d'hydrogène, n'entrent en ébullition qu'à une température de 225 à 228 degrés. L'essence de girofle, qui renferme 2 molécules d'oxygène de plus que ces derniers, bout à une température encore plus élevée, vers 255 à 260 degrés. Lorsqu'au lieu d'une substitution d'oxygène, il y a fixation d'eau, le point d'ébullition s'élève encore, mais moins que dans le cas précédent; ainsi, tandis que les corps du groupe

$$C^{20}H^{12}O^{2} = 4 \text{ vol. vap.}$$

bouillent à une température de 225 à 228 degrés, le camphre, qu'on peut considérer, par quelques-unes de ses réactions. comme appartenant à la même famille, et qui serait alors représenté par la formule

$$C^{20}H^{14}, H^{2}O^{2} = 4 \text{ vol. vap.},$$

bout à 204 degrés.

Lorsqu'on soumet une huile volatile à la distillation, on voit le point d'ébullition de cette dernière varier d'une manière très-notable; ce qui s'explique facilement, le produit naturel étant presque toujours un mélange en proportions variables de diverses substances inégalement volatiles. Mais, lorsque les divers principes qui constituent une huile essentielle ont été isolés dans un état de pureté parfaite, on trouve encore que ceux-ci présentent des variations souvent assez notables dans leur point d'ébullition; celui-ci s'élève graduellement, et l'on obtient presque toujours un résidu foncé, visqueux, plus ou moins abondant. Lorsqu'on opère cette distillation dans un courant d'hydrogène ou d'acide carbonique, on n'observe plus d'aussi grandes variations dans le point d'ébullition; l'essence se colore à peine, et le résidu devient presque insignifiant. L'air intervient donc dans ces sortes de distillations, en fournissant de l'oxygène qui modifie la matière huileuse. Néan-

moins il n'en est pas toujours ainsi, et lorsqu'on analyse l'huile qui a distillé à diverses températures, on lui trouve souvent une composition identique, ce qui semblerait indiquer que la chaleur produit, dans ces sortes de composés, des transformations polymériques.

Le genre hydrocarbure, que nous venons d'examiner d'une manière sommaire, est sans contredit l'un des plus importants de la grande famille des huiles essentielles, en ce que, d'une part, la nature nous le présente en grande abondance, et parce qu'en outre il est accompagné de produits qui présentent toujours avec les composés qui le constituent des relations fort simples, et qui doivent en dériver, soit par substitution, soit par fixation d'eau, ou bien encore par la perte d'un certain nombre d'équivalents de carbone et d'hydrogène. On n'a pu jusqu'à présent démontrer bien nettement la dérivation de ces produits, sauf dans quelques cas très-rares (Exemple : hydrures de cinnamyle et de benzoïle); mais il faut avouer que les investigations ont été fort peu dirigées de ce côté.

Nous allons passer maintenant en revue quelques huiles essentielles appartenant aux groupes suivants, en les étudiant d'une manière sommaire.

ESSENCES OXYGÉNÉES.

DEUXIÈME GROUPE.

GENRE ALCOOL.

§ 1451. A ce groupe appartient l'huile de pommes de terre ou alcool amylique, qui prend naissance dans la fermentation des matières sucrées et amylacées en même temps que l'alcool ordinaire. Nous ne reviendrons pas sur ce produit dont nous avons décrit les propriétés principales chapitre cinquante-quatrième, § 1191.

Nous rangerons dans ce groupe les camphres, encore bien que ces produits éloignent sous beaucoup de rapports des alcools proprement dits.

CAMPHRE. Éq. = 1900 ou 152.

§ 1452. On retire de certains *Laurus*, et notamment du *Laurus camphora*, qui croît en abondance au Japon, une huile essentielle concrète, douée d'une odeur toute spéciale, à laquelle on donne le nom de *camphre*. Il suffit, pour l'en extraire, de débiter le bois en petits fragments qu'on introduit avec de l'eau dans une cucurbite surmontée d'un chapiteau garni de paille de riz. En soumettant ce liquide à la distillation, lès vapeurs d'eau entraînent avec elles le camphre, qui vient s'attacher aux cordes qu'on a disposées dans l'intérieur; on obtient de la sorte le camphre brut. Pour le purifier, on l'introduit dans de grandes fioles de verre à fond plat, analogues à celles dont on fait usage pour la sublimation du sel ammoniac. Sous l'influence d'une faible élévation de température, le camphre se réduit en vapeurs, qui viennent se condenser contre les parois froides de la fiole, sur lesquelles elles se moulent de manière à prendre la forme de pains hémisphériques, sous laquelle on le rencontre dans le commerce.

Bien que doué d'une faible tension, le camphre répand une odeur très-forte à la température ordinaire. Lorsqu'on le conserve en vases clos, la portion de la matière qui se trouve en contact avec les parois fortement éclairées se volatilise et vient se condenser sur les parties qui se trouvent dans l'ombre sous la forme de cristaux brillants, doués d'une très-grande netteté.

Le camphre fond à 175 degrés et bout vers 205. Sa densité est de 0,986. La densité de sa vapeur est égale à 5,32. C'est un corps doué d'une assez grande élasticité, ce qui rend sa pulvérisation difficile. Pour le réduire en poudre, il est nécessaire de l'humecter d'un peu d'alcool.

A peine soluble dans l'eau, le camphre se dissout en proportion considérable dans l'alcool, l'esprit-de-bois, l'acide acétique, l'éther ordinaire et les éthers composés. Il s'enflamme par l'approche d'un corps en ignition et brûle avec une flamme blanche fuligineuse.

En dirigeant des vapeurs de camphre sur de la tournure de fer chauffée au rouge, on obtient divers produits, au nombre desquels figure le benzène.

Le chlore et le brome l'attaquent difficilement. Le perchlorure

de phosphore l'attaque à l'aide de la chaleur et donne des produits qui ne sont pas parfaitement bien connus.

Le camphre absorbe le gaz chlorhydrique et se transforme en un liquide incolore, qui résulte de l'union d'équivalents égaux de ces deux corps. L'eau détruit facilement cette combinaison et met le camphre en liberté.

Les dissolutions alcalines, même concentrées, n'exercent aucune action sur le camphre, soit à froid, soit à chaud. Fait-on passer sa vapeur sur de la chaux potassée, chauffée à 400 degrés, le camphre fixe 2 équivalents d'eau et se transforme en un acide qui s'unit à la base alcaline; on donne à cet acide le nom d'*acide campholique*. Sa production s'explique au moyen de l'équation suivante:

$$\underbrace{C^{20}H^{16}O^{2}}_{\text{Camphre.}} + 2HO = \underbrace{C^{20}H^{18}O^{4}}_{\text{Ac. campholique.}}.$$

Lorsqu'on fait digérer du camphre avec deux ou trois fois son poids d'acide sulfurique, au maximum de concentration à la température de 100 degrés pendant plusieurs heures, et qu'au bout de ce temps on verse de l'eau sur le mélange, il vient nager à la surface de la liqueur acide une huile neutre qui possède la même composition et le même état de condensation que le camphre.

L'acide azotique dissout le camphre à froid et l'abandonne lorsqu'on l'étend d'eau; à la température de l'ébullition, il l'attaque, des vapeurs rutilantes se dégagent, et si l'on a prolongé suffisamment l'action on obtient une masse cristalline acide, à laquelle on donne le nom d'*acide camphorique*.

Pour séparer ce produit de la portion de camphre qui n'a pas subi d'altération, on le dissout dans le carbonate de potasse, on filtre la liqueur qu'on décompose ensuite par l'acide azotique, on achève enfin sa purification par des cristallisations dans l'alcool.

La formation de l'acide camphorique s'explique par une oxydation du camphre; en effet, on a

$$C^{20}H^{16}O^{2} + 6O = C^{20}H^{16}O^{8} = C^{20}H^{14}O^{6},\ 2HO.$$

L'acide camphorique est un acide bibasique. Par sa réaction sur l'alcool, il donne naissance à deux produits, ainsi qu'on l'observe avec tous les acides de cette nature : l'un acide, auquel on donne le nom d'*acide camphovinique;* l'autre neutre, connu sous le nom

d'*éther camphorique*. Ces deux produits peuvent être représentés par les deux formules suivantes :

Acide camphovinique.... $C^{20}H^{14}O^{6}, C^{4}H^{5}O, HO,$
Éther camphorique..... $C^{20}H^{14}O^{6}, 2C^{4}H^{5}O.$

Soumis à l'action de la chaleur, l'acide camphorique perd son eau de combinaison et se change en acide camphorique anhydre.

La composition du camphre est exprimée par la formule

$$C^{20}H^{16}O^{2} = 4 \text{ vol. vap.}$$

§ 1453. Il exsude du *Dryabanalops camphora* un liquide visqueux, renfermant une substance cristallisable, qui jouit de propriétés analogues à celles du camphre. Ce produit, qui nous arrive de Bornéo et de Sumatra sous la forme de petits fragments cristallins et transparents, peut être facilement purifié par la sublimation.

La composition de ce produit est représentée par la formule

$$C^{20}H^{18}O^{2}. \text{ Éq.} = 1925 \text{ ou } 154.$$

On voit que ce corps ne diffère du camphre que par 2 équivalents d'hydrogène en plus. On peut le transformer en camphre ordinaire sous des influences oxydantes, et notamment sous celle de l'acide azotique, cet oxygène brûlant les 2 équivalents d'hydrogène qui se trouvent en surplus sans remplacement. Distillé sur de l'acide phosphorique anhydre, le camphre de Bornéo perd 2 équivalents d'eau et se transforme en un carbure d'hydrogène,

$$C^{20}H^{16},$$

isomère de l'essence de térébenthine ; ce même carbure d'hydrogène, qu'on désigne sous le nom de *bornéène*, se rencontre dans le produit brut. Le camphre de Bornéo, de même que le camphre des Laurinées, se transforme en acide camphorique, par une ébullition suffisamment prolongée avec l'acide azotique du commerce.

§ 1454. Plusieurs huiles volatiles de la famille des Labiées laissent déposer, soit spontanément, soit par refroidissement, un stéaroptène qui jouit de toutes les propriétés chimiques du camphre et qui n'en diffère que par l'action qu'il exerce sur la lumière polarisée.

Beaucoup de plantes fournissent, lorsqu'on les distille avec de l'eau, des huiles volatiles concrètes qui présentent les analogies les plus manifestes avec le camphre.

ESSENCE DE CÈDRE. Éq. = 2925 ou 234.

§ 1455. L'essence de cèdre brute renferme une huile et une matière cristallisable, volatiles toutes deux, qu'on peut séparer par la distillation.

La matière solide, purifiée par l'expression et la cristallisation dans l'alcool, affecte la forme d'aiguilles d'un éclat brillant et soyeux. Son odeur aromatique rappelle celle du bois de cèdre; sa saveur est brûlante. Elle fond à 74 degrés, se dissout en très-faible proportion dans l'eau, et en quantité considérable dans l'alcool.

L'analyse et la densité de vapeur de cette substance conduisent à la formule

$$C^{32}H^{26}O^{2} = 4 \text{ vol. vap.}$$

Le liquide est un carbure d'hydrogène désigné sous le nom de *cédrène,* dont la composition, exprimée par la formule

$$C^{32}H^{24} = 4 \text{ vol. vap.},$$

nous démontre qu'il ne diffère de la partie cristallisée que nous appelons *cédrol* que par 2 équivalents d'eau.

TROISIÈME GROUPE.

GENRE ALDÉHYDE.

ESSENCE D'AMANDES AMÈRES.

§ 1456. Je ne vous dirai que quelques mots de ce produit dont nous avons étudié les principales propriétés § 1220, sous le nom d'*hydrure de benzoïle* ou d'*aldéhyde benzoïque.*

Ce produit, qu'on obtient en distillant avec de l'eau le tourteau d'amandes amères, ne préexiste pas dans ces semences, ainsi que nous l'avons démontré § 1220. Pour obtenir ce produit dans les arts, on commence par écraser les amandes, puis on les soumet à l'action de la presse afin de les débarrasser autant que possible

de l'huile grasse; on en fait alors avec de l'eau froide une bouillie claire qu'on introduit dans un alambic en laissant le mélange macérer pendant vingt-quatre heures. Il est important, avant de commencer la distillation, de bien agiter la masse, afin qu'elle ne s'attache pas au fond de la cucurbite; on trouve plus d'avantage à effectuer la distillation, au moyen d'un courant de vapeur d'eau qu'on fait arriver au sein de la bouillie. On distille tant que le produit condensé présente l'odeur d'amandes amères. L'essence se dépose au fond de l'eau, mais le liquide surnageant en renferme une portion notable en dissolution, surtout au début de la distillation.

L'essence d'amandes amères brute renferme, outre de l'hydrure de benzoïle, de l'acide cyanhydrique et de petites quantités d'acide benzoïque. Nous avons vu, § 1220, par quel traitement on parvient à retirer de ce produit l'aldéhyde benzoïque à l'état de pureté.

On peut obtenir des essences semblables à la précédente en distillant avec de l'eau les feuilles, l'écorce ou les noyaux du laurier-cerise, du prunier, du pêcher, de l'abricotier, etc.

Lorsqu'on mélange de l'huile d'amandes amères brute avec une solution alcoolique de potasse à saturation, elle se concrète au bout de quelque temps en un isomère de l'aldéhyde benzoïque, qu'on désigne sous le nom de *benzoïne*.

ESSENCE DE CANNELLE.

§ 1457. On trouve dans le commerce deux sortes d'essence de cannelle : l'une dite *de Ceylan*, s'obtient en distillant avec de l'eau l'écorce du *Laurus cinnamomum;* la seconde, à laquelle on donne le nom d'*essence de Chine* ou d'*huile de cassia*, s'extrait par un procédé semblable, en employant l'écorce et les fleurs du *Laurus cassia*. Ces deux essences renferment les mêmes principes chimiques; toutefois la première est beaucoup plus estimée que la seconde, et son prix est plus élevé.

La partie principale des diverses essences de cannelle consiste en hydrure de cinnamyle ou aldéhyde cinnamique; c'est ce dont on peut s'assurer en agitant l'huile brute soit avec un bisulfite alcalin, soit avec de l'acide azotique qui forment avec cet hydrure

des combinaisons cristallisées. On trouve en outre dans les essences brutes un hydrocarbure, de l'acide cinnamique et des substances résineuses.

L'aldéhyde cinnamique peut être produite synthétiquement par deux méthodes fort remarquables. La première consiste à combiner les aldéhydes benzoïque et vinique sous l'influence de l'acide chlorhydrique; il y a séparation de 2 molécules d'eau. En effet, on a

$$\underbrace{C^{14}H^{6}O^{2}}_{\text{Aldéhyde benzoïque.}} + \underbrace{C^{4}H^{4}O^{2}}_{\text{Aldéhyde vinique.}} = \underbrace{C^{18}H^{8}O^{2}}_{\text{Aldéhyde cinnamique.}} + 2\,HO.$$

On réalise la seconde en soumettant à la distillation un mélange de cinnamate et de formiate de chaux. On a dans ce cas

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^{18}H^{7}O^{3} \\ C^{2}\,H\,O^{3} \end{matrix}\right\} 2\,CaO}_{\text{Cinnamate et formiate calcaire.}} = 2\,(CO^{2},\ CaO) + \underbrace{C^{18}H^{8}O^{2}}_{\text{Aldéhyde cinnamique.}}.$$

En faisant agir sur l'aldéhyde cinnamique une dissolution alcoolique de potasse, on donne naissance à du cinnamate alcalin en même temps qu'il se sépare de l'alcool cinnamique.

§ 1458. L'*essence de cumin* renferme une forte proportion d'une aldéhyde particulière que nous avons étudiée dans le chapitre cinquante-sixième, § 1222, sous le nom d'*aldéhyde cuminique*. Elle est accompagnée d'un hydrocarbure qui n'est autre que le cymène. Cette essence s'obtient en distillant avec de l'eau les graines du cumin, *Cuminum cyminum*, plante de la famille des Ombellifères.

ESSENCE DE CAMOMILLE (ALDÉHYDE ANGÉLIQUE).

§ 1459. L'essence qu'on extrait des fleurs de camomille (*Anthemis nobilis*) est verdâtre, légèrement acide et possède une odeur suave. Elle commence à distiller vers 160 degrés, mais les dernières portions passent à 210 degrés. C'est un mélange de deux substances, un carbure d'hydrogène isomère de l'essence de térébenthine et une huile oxygénée qui possède une relation de composition fort simple avec l'acide angélique.

L'huile oxygénée que nous considérerons comme l'aldéhyde angélique, est liquide et bout vers 180 à 190 degrés. Une dissolution aqueuse de potasse n'agit pas sur elle. Si l'on chauffe légèrement cette substance avec de la potasse solide en poudre, il se produit une matière gélatineuse sans qu'on observe le moindre dégagement de gaz. Chauffe-t-on davantage, de l'hydrogène se dégage et l'on obtient alors de l'angélate de potasse. Il est important de ne pas trop élever la température, sans quoi l'angélate se détruirait pour se transformer en un mélange de propionate et d'acétate. Ces réactions peuvent facilement s'exprimer au moyen des équations suivantes :

$$\underbrace{C^{10}H^8O^2}_{\text{Aldéhyde angélique.}} + KO, HO = \underbrace{C^{10}H^7O^3, KO}_{\text{Angélate de potasse.}} + 2H,$$

$$\underbrace{C^{10}H^7O^3, KO}_{\text{Angélate de potasse.}} + KO + 3HO = \underbrace{C^4H^3O^3, KO}_{\text{Acétate de potasse.}} + \underbrace{C^6H^5O^3, KO}_{\text{Propionate de potasse.}} + 2H.$$

La composition de cette substance est exprimée par la formule

$$C^{10}H^8O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

QUATRIÈME GROUPE.

GENRE ACIDE.

HUILE DE GIROFLE.

§ 1460. On obtient par la distillation des clous de girofle avec l'eau une essence douée d'une odeur caractéristique et d'une saveur caustique, qui renferme deux substances distinctes. L'une d'elles se combine directement avec les bases, forme des composés cristallins bien définis, et présente tous les caractères d'un véritable acide. La seconde est complétement neutre et possède exactement la composition des essences de térébenthine et de citron.

La séparation de ces produits s'effectue très-nettement en distillant l'huile brute avec une dissolution de potasse ou de soude caustiques. Il se condense dans le récipient de l'eau, sur laquelle nagent des gouttes oléagineuses, qui constituent l'huile indifférente.

Le résidu de la distillation étant filtré, laisse déposer une masse cristalline formée d'aiguilles blanches et brillantes, dont on sépare l'huile acide par l'addition d'un acide minéral. On purifie cette dernière en la distillant dans un courant d'acide carbonique.

Ainsi purifiée, l'huile à laquelle on donne le nom d'*acide eugénique*, est un liquide incolore, oléagineux, rougissant le tournesol, possédant une saveur âcre et brûlante et une forte odeur de girofle. Sa densité est de 1,079. Il bout à 243 degrés. Il forme avec la potasse, la soude, l'ammoniaque et la baryte, des combinaisons cristallisées.

L'analyse de ce produit conduit à la formule

$$C^{20}H^{12}O^{4},$$

ce qui en ferait un isomère de l'acide cuminique, ce composé présentant à l'égard de ce dernier une relation analogue à celle qu'on observe entre l'hydrure de salicyle et l'acide benzoïque. Mais lorsqu'on examine l'huile acide retirée de l'essence de girofle, on reconnaît bientôt qu'il n'existe entre cette substance et l'acide cuminique qu'une simple relation d'isomérie, et rien de plus.

L'acide eugénique forme avec les bases des sels parfaitement cristallisés qui n'en diffèrent que par la substitution de 1 équivalent de métal à 1 équivalent d'hydrogène, et qui sont par conséquent isomères des cuminates.

§ 1461. Lorsqu'on met les chlorures de benzoïle, de cumyle, d'anisyle, etc., en contact avec l'acide eugénique, il ne se produit rien à froid; élève-t-on la température, bientôt une réaction se manifeste, de l'acide chlorhydrique se dégage, et l'on obtient des produits visqueux qui, lavés avec une lessive alcaline et repris par l'alcool, se séparent par l'évaporation sous la forme de beaux cristaux, qu'on peut considérer comme de l'acide eugénique dans lequel 1 molécule d'hydrogène se trouve remplacée par 1 molécule du radical benzoïle, cumyle, etc.

La réaction fort simple peut s'exprimer au moyen des équations

$$\underbrace{C^{20}H^{12}O^{4}}_{\text{Ac. eugénique.}} + C^{14}H^{5}ClO^{2} = ClH + \underbrace{C^{20}H^{11}(C^{14}H^{5}O^{2})O^{4}}_{\text{Benzeugényle.}},$$

$$\underbrace{C^{20}H^{12}O^{4}}_{\text{Ac. eugénique.}} + C^{20}H^{11}ClO^{2} = ClH + \underbrace{C^{20}H^{11}(C^{20}H^{11}O^{2})O^{4}}_{\text{Cumeugényle.}}.$$

Le piment de la Jamaïque fournit à la distillation avec de l'eau une huile complexe, formée d'un carbure d'hydrogène et d'une huile acide qui présentent exactement l'un et l'autre la composition de l'huile indifférente et de l'huile acide extraite du girofle.

ESSENCES DIVERSES.

ESSENCE DE THYM. — HYDRATE DE THYMYLE. — THYMOL.

§ 1462. Cette substance constitue la partie oxygénée de l'essence de thym dans laquelle elle accompagne un carbure d'hydrogène, isomère de l'essence de térébenthine, qu'on désigne sous le nom de *thymène*.

L'*hydrate de thymyle*, dont on doit une étude complète à M. Lallemand, entre pour environ moitié dans la composition de l'essence de thym, au sein de laquelle il se dépose quelquefois sous la forme de prismes rhomboïdaux obliques. Il possède une odeur de thym plus douce et plus suave que l'essence brute; sa saveur, piquante, a quelque chose de poivré. Il fond à 44 degrés et bout à 230. Il est très-soluble dans l'alcool et l'éther; l'eau n'en dissout que de faibles proportions. Il cristallise en tables rhomboïdales, transparentes, striées parallèlement aux côtés, qui se réunissent souvent de manière à simuler des hexagones irréguliers.

L'hydrate de thymyle, neutre au papier réactif, se dissout néanmoins à la manière de l'hydrate de phényle, dont il est l'homologue, dans une lessive concentrée de potasse ou de soude. Le potassium et le sodium l'attaquent à l'aide d'une douce chaleur, de l'hydrogène se dégage, et l'on obtient du thymol potassé ou sodé.

La composition de l'hydrate de thymyle est exprimée par la formule

$$C^{20}H^{14}O^{2} = 4 \text{ vol. vap.}$$

Le thymol se dissout abondamment dans l'acide sulfurique au maximum de concentration vers 50 à 60 degrés. Par le refroidissement, le mélange se prend en une masse cristalline faiblement colorée en rouge, que l'eau dissout en forte proportion.

Neutralisée par des carbonates de plomb ou de baryte, la dissolution précédente donne des sels cristallisables solubles dans l'eau et l'alcool. En décomposant le sel de baryte par une quantité

déterminée d'acide sulfurique, on précipite la base et l'on met en liberté l'*acide sulfothymique,* dont la composition est représentée par la formule

$$2SO^3, C^{20}H^{13}O, HO,$$

c'est l'homologue de l'acide sulfophénique.

L'action de l'acide azotique concentré sur le thymol donne naissance à deux dérivés par substitution : le *thymol binitré* et le *thymol trinitré,* corps homologues des phénols binitré et trinitré, dont la composition est exprimée par la formule

$$\underbrace{C^{20}H^{12}(AzO^4)^2O^2}_{\text{Thymol binitré.}}$$

$$\underbrace{C^{20}H^{11}(AzO^4)^3O^2.}_{\text{Thymol trinitré.}}$$

Le chlore donne pareillement naissance à des dérivés par substitution qui sont représentés par les formules

$$\underbrace{C^{20}H^{11}Cl^3O^2,}_{\text{Thymol trichloré.}}$$

$$\underbrace{C^{20}H^9Cl^5O^2.}_{\text{Thymol quintichloré.}}$$

Sous l'influence d'agents oxydants, tels que l'acide chromique, ou bien un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, l'hydrate de thymyle se transforme en un homologue de la quinone. Ce produit s'obtient à l'état de pureté par des cristallisations dans un mélange d'alcool et d'éther : il se présente sous la forme de lames quadrangulaires, d'un jaune orangé, très-brillantes, d'une odeur aromatique qui rappelle celle de l'iode. Ses cristaux fondent à 48 degrés et distillent à 235.

La composition de ce produit est exprimée par la formule

$$C^{24}H^{16}O^4.$$

Soumis à l'action de corps réducteurs, il fixe 2 équivalents d'hydrogène et se transforme en un produit qui cristallise en petits prismes incolores, peu solubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool et l'éther, homologue de l'hydroquinone. Ce composé, désigné

sous le nom de *thymoïlol*, est représenté par la formule

$$C^{24}H^{18}O^{4}.$$

Ces deux substances étant mélangées ensemble à poids égaux, donnent un liquide d'un rouge foncé qui, par le refroidissement, laisse déposer de beaux cristaux prismatiques d'une teinte violette par transmission, et offrant par réflexion des reflets métalliques semblables à ceux que présentent les ailes de cantharides.

L'essence de carvi paraît renfermer un corps analogue au précédent.

ESSENCE DE VALÉRIANE.

§ 1463. Cette essence se compose presque exclusivement de deux principes, dont l'un, le *bornéène*, est isomère de l'essence de térébenthine, tandis que le second, le *valérol*, est une substance oxygénée. Elle renferme en outre de la résine, de petites quantités d'acide valérique et une matière camphrée identique au camphre de Bornéo qui doit provenir de l'hydratation du carbure d'hydrogène.

Pour en extraire le valérol, il faut recueillir à part la partie de l'essence qui distille vers 200 degrés, puis la refroidir dans de la glace; celle-ci se prend alors en masse. De nouvelles rectifications, des compressions dans du papier buvard et une dernière distillation dans un courant d'acide carbonique donnent un produit parfaitement pur.

Le valérol à l'état de pureté se présente sous la forme de prismes incolores et limpides, qui fondent à + 20 degrés; une fois fondu, il conserve cet état jusqu'à ce qu'on le refroidisse de nouveau. Il est parfaitement neutre aux réactifs colorés. Son odeur, bien différente de la valériane, rappelle celle du foin; mais il suffit de l'abandonner quelque temps à l'air pour qu'il acquière cette odeur désagréable qui caractérise l'acide valérique.

L'acide sulfurique concentré le dissout en se colorant en rouge de sang et produisant une combinaison copulée. L'acide azotique le transforme en une résine jaune.

La potasse liquide et bouillante ne l'altère pas sensiblement, mais l'attaque est très-prompte avec la potasse en fusion : il se produit du carbonate et du valérate en même temps qu'on observe

un dégagement abondant d'hydrogène. Cette réaction peut facilement s'exprimer au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^{12}H^{10}O^{2}}_{\text{Valérol.}}+6HO=\underbrace{C^{10}H^{10}O^{4}}_{\text{Ac. valérique.}}+2CO^{2}+6H.$$

La composition du valérol est représentée par la formule

$$C^{12}H^{10}O^{2}=4 \text{ vol. vap.}$$

ESSENCE D'ANIS.

§ 1464. Cette huile, qu'on extrait des semences d'anis (*Pimpinella anisum*), se rencontre dans le commerce sous la forme d'une masse concrète, formée de lamelles cristallines, lorsque la température est inférieure à 18 degrés; au-dessus de ce terme elle affecte l'état liquide.

La purification de ce produit est d'une extrême simplicité; il suffit en effet de le presser entre des doubles de papier joseph, jusqu'à ce que ce dernier cesse d'être taché, après quoi l'essence est reprise par de l'alcool à 0,85, qui la dissout. En lui faisant subir deux ou trois cristallisations dans ce véhicule, on obtient une substance parfaitement pure, qui possède les caractères suivants :

Elle se présente sous la forme de lamelles blanches, douées de beaucoup d'éclat; sa pesanteur spécifique est presque égale à celle de l'eau; elle possède une odeur d'anis plus faible et plus suave que l'huile brute.

Elle est très-friable, surtout vers 0 degré, et à des températures inférieures; elle fond à 18 degrés, et bout régulièrement à 222 degrés, température à laquelle elle se volatilise en entier en n'éprouvant qu'une altération insensible. Sa vapeur présente une anomalie toute semblable à celle que m'ont offerte les acides du groupe formique.

Exposée pendant très-longtemps au contact de l'oxygène, ou de l'air sec ou humide, cette huile n'éprouve pas d'altération tant qu'elle affecte l'état solide; mais lorsqu'on la maintient à l'état liquide, elle s'altère graduellement et finit par perdre la propriété de cristalliser. En prolongeant l'expérience pendant deux années, M. Théodore de Saussure a démontré qu'elle finit par se résinifier.

Le chlore et le brome réagissent avec énergie sur cette substance, et donnent naissance à des produits qui dérivent de l'essence par substitution. Ceux que fournit le brome sont cristallisables.

Lorsqu'on agite cette essence avec de petites quantités d'acide sulfurique à 66 degrés, elle s'échauffe beaucoup en se colorant en rouge; l'addition de l'eau décolore le produit en séparant une matière résinoïde à laquelle j'ai donné le nom d'*anisoïne* et qui possède la même composition que l'essence. L'acide phosphorique, le protochlorure d'antimoine et le bichlorure d'étain se comportent de la même manière.

§ 1465. L'acide nitrique, en réagissant sur l'essence d'anis concrète, fournit, suivant son degré de concentration, des produits variables par leur nature, leur composition et leurs propriétés.

Lorsqu'on emploie de l'acide nitrique fumant, ou même un acide d'une concentration supérieure à 36 degrés, il en résulte toujours une action des plus vives; élève-t-on un peu la température du mélange, il se dégage d'abondantes vapeurs rutilantes, et l'on obtient, mais pas toujours, quoiqu'en s'assujettissant à ces conditions, une substance jaune résinoïde, qui paraît dériver de l'essence normale par une substitution de vapeur nitreuse à l'hydrogène. Si, au lieu d'employer de l'acide nitrique concentré, comme le précédent, on fait usage d'acide à 34 ou 36 degrés, il en résulte encore une action très-vive : l'essence se transforme bientôt en une substance huileuse rougeâtre, beaucoup plus pesante que l'eau; par l'action prolongée de l'acide nitrique, toute la matière huileuse disparaît, et si à cette époque on verse de l'eau sur la liqueur acide, il se dépose bientôt des flocons jaunes abondants, qui constituent un nouvel acide azoté, dont nous parlerons tout à l'heure.

Lorsqu'on fait usage d'acide nitrique d'une densité de 23 à 24 degrés, il en résulte une action beaucoup moins vive que dans les deux cas précédents. Dans cette réaction il se forme deux produits; un liquide rougeâtre pesant, dont nous avons parlé plus haut, et un nouvel acide exempt d'azote, cristallisable en longues et belles aiguilles, volatil sans décomposition et qui se place naturellement, par l'ensemble de ses caractères, à côté des acides benzoïque, cinnamique, salicylique.

Enfin, lorsqu'on emploie de l'acide nitrique encore plus faible que le précédent, l'huile rouge pesante devient le produit principal. Si on lave cette huile à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, afin de la priver de la majeure partie de l'acide nitrique qu'elle retient assez opiniâtrément, puis qu'on la soumette à une distillation ménagée, on obtient pour résidu, dans le vase distillatoire, une faible quantité d'une matière charbonneuse; le produit condensé dans le récipient contient deux substances distinctes : l'une, solide et cristallisable, présente exactement la composition de l'acide anisique dont elle possède, en outre, toutes les propriétés; l'autre, liquide, de couleur rougeâtre, pesante et assez fluide, n'en diffère que par une moindre proportion d'oxygène. La séparation de ces produits est facile à effectuer au moyen d'une lessive faible de potasse qui ne dissout que l'acide anisique à froid et laisse l'huile intacte. Cette dernière, lavée à plusieurs reprises à l'eau pure, puis soumise à deux ou trois rectifications ménagées, est enfin traitée par une dissolution de bisulfite de soude qui donne un produit cristallin. Ce dernier, purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool, est ensuite dissous dans l'eau, la dissolution soumise à la distillation se décompose en mettant en liberté de l'hydrure d'anisyle parfaitement pur. Par sa composition et ses propriétés, cette huile présente tous les caractères d'une aldéhyde; c'est pour cette raison que je l'ai désignée sous le nom d'*hydrure d'anisyle* ou d'*aldéhyde anisique;* son histoire est entièrement calquée sur celle de l'aldéhyde benzoïque.

La formation de l'hydrure d'anisyle par l'oxydation de l'essence d'anis est toujours accompagnée de celle de l'acide oxalique; c'est ce qu'exprime l'équation

$$\underbrace{C^{20}H^{12}O^{2}}_{\text{Essence d'anis.}} + 12O = \underbrace{C^{16}H^{8}O^{4}}_{\text{Hydrure d'anisyle.}} + \underbrace{C^{4}H^{2}O^{8}}_{\text{Acide oxalique.}} + 2HO.$$

Les différents produits qui se forment dans cette réaction peuvent être représentés par les formules

Hydrure d'anisyle...... $C^{16}H^{8}O^{4}$,
Acide anisique........ $C^{16}H^{8}O^{6}$,
Acide nitranisique..... $C^{16}H^{7}(AzO)^{4}O^{6}$.

Nous n'examinerons ici que l'acide anisique

ACIDE ANISIQUE.

§ 1466. L'acide anisique cristallise en prismes incolores, inodores, parfaitement nets, longs souvent de plusieurs centimètres et doués de beaucoup d'éclat.

Sa saveur est faible. A peine soluble dans l'eau froide, il se dissout en assez forte proportion dans ce liquide bouillant. Il est très-soluble dans l'alcool, l'esprit-de-bois et l'éther, surtout à chaud.

Il fond à 175 degrés en un liquide incolore, et se prend par le refroidissement en une masse de prismes enchevêtrées; chauffé plus fortement, il se sublime en aiguilles blanches et peut distiller sans altération.

Distillé sur de la baryte ou de la chaux caustique, il se dédouble en acide carbonique et anisol (phénate de méthyle), ainsi que l'indique l'équation

$$\underbrace{C^{16}H^{8}O^{6}}_{\text{Ac. anisique.}} + 2BaO = 2(CO^{2}, BaO) + \underbrace{C^{14}H^{8}O^{2}}_{\text{Anisole.}}.$$

L'acide azotique concentré le convertit par l'ébullition en acide *nitranisique*. L'acide fumant le transforme, suivant la durée de la réaction, en *anisol binitrique* ou *trinitrique;* il se forme, outre ces deux substances, de l'*acide chrysanisique,* isomère de l'anisol trinitrique.

Le chlore et le brome l'attaquent vivement en produisant de l'*acide chloranisique* et de l'*acide bromanisique.*

Le perchlorure de phosphore agit sur l'acide anisique comme sur les divers acides volatils, en donnant naissance à du chlorure d'anisyle; il se dégage, en outre, du chloroxyde de phosphore et de l'acide anisique. Avec le perbromure de phosphore, on obtient des résultats semblables.

Cet acide, quoique homologue de l'acide salicylique et occupant par sa composition une position intermédiaire entre celle de cet acide et de l'acide phlorétique, paraît appartenir à une série toute différente. Par l'ensemble de ses caractères, il se rapproche de l'acide benzoïque et de ses homologues, dont il diffère toutefois en ce que sa molécule renferme 6 équivalents d'oxygène. C'est probablement dans ce groupe qu'il faudrait placer l'acide *ampélique,*

isomère de l'acide salicylique, qui, suivant M. Laurent, prend naissance lorsqu'on traite les huiles de schiste par l'acide azotique.

ESSENCES SULFURÉES.

§ 1467. Lorsqu'on distille avec l'eau les bulbes de l'ail (*Allium sativum*), les graines de moutarde noire (*Sinapis nigra*), celles de cresson, le raifort, le *Cochlearia*; les fleurs de capucine, etc., on obtient des huiles volatiles, douées d'une odeur forte et désagréable, qui renferment du soufre. Ces huiles se séparent en deux groupes : les unes possédant une composition ternaire, à la manière de l'essence d'ail et de ses analogues, contiennent simplement du carbone, de l'hydrogène et du soufre; les autres renferment, en outre, de l'azote : telles sont les essences de moutarde, de raifort, de cochléaria. Ces produits s'obtiennent, comme toutes les autres huiles essentielles, en distillant avec de l'eau les parties végétales qui les contiennent; on les purifie par une digestion sur du chlorure de calcium et par la rectification. Ces composés peuvent se reproduire artificiellement ; ce sont des éthers dérivant d'un alcool particulier bien défini, que nous avons récemment découvert, M. Hofmann et moi, et que nous avons désigné sous le nom d'*alcool allylique*. L'essence d'ail serait le monosulfure, et l'essence de moutarde le sulfocyanure de cette série. Ces produits présentent des propriétés curieuses : c'est ainsi que l'huile de moutarde fournit lorsqu'on la mélange avec une dissolution aqueuse d'ammoniaque une substance concrète, douée de propriétés basiques, désignée sous le nom de *thiosinnamine*, qui se transforme, sous l'influence de l'oxyde de mercure, en un alcali plus énergique, auquel on donne le nom de *sinnamine*.

La transformation de l'essence de moutarde en thiosinnamine et la conversion ultérieure de cette dernière en sinnamine peut s'exprimer au moyen des équations suivantes :

$$\underbrace{C^8H^5AzS^2}_{\text{Essence de moutarde}} + AzH^3 = \underbrace{C^8H^8Az^2S^2}_{\text{Thiosinnamine}}.$$

$$\underbrace{C^8H^8Az^2S^2}_{\text{Thiosinnamine}} + 2PbO = 2PbS + 2HO + \underbrace{C^8H^6Az^2}_{\text{Sinnamine}}.$$

Cette même huile de moutarde se transforme, par l'ébullition avec de l'eau et de l'hydrate de protoxyde de plomb, en un composé doué de propriétés alcalines, qu'on désigne sous le nom de *sinapoline* et qui n'est autre chose que la *diallylurée*.

RÉSINES.

§ 1468. On désigne sous ce nom des produits qu'on rencontre dans presque tous les végétaux, tantôt en proportions insignifiantes, tantôt en quantités assez notables pour qu'on puisse les exploiter avec avantage pour les besoins de l'industrie.

Deux méthodes peuvent être mises en œuvre pour extraire les résines des végétaux qui les contiennent en proportion un peu notable. La première consiste à les retirer de ces végétaux, soit au moyen d'ouvertures accidentelles, soit à l'aide d'incisions qu'on y pratique. Il s'écoule de la sorte un mélange d'huile volatile et de résine en proportion variable. Généralement assez fluide au moment de son écoulement, ce produit s'épaissit ordinairement avec le temps, soit par suite de la volatilisation de l'huile essentielle, soit par suite de sa résinification. En tout cas, rien n'est plus simple que de séparer l'huile essentielle de la matière résineuse; il suffit pour cela de la distiller avec de l'eau dans un alambic, les vapeurs de ce liquide entraînant l'huile volatile, tandis que la résine reste pour résidu.

La deuxième méthode consiste à réduire la matière ligneuse en fragments très-minces et à l'épuiser par l'alcool bouillant. En soumettant ensuite ce mélange à la distillation, on retire l'alcool, tandis que la résine se sépare sous la forme d'une masse fondue qui se solidifie par le refroidissement.

§ 1469. A l'état de pureté, les résines sont généralement dépourvues d'odeur et de saveur. Elles sont solides, fixes, quelquefois incolores, le plus ordinairement colorées en jaune ou en brun. Insolubles dans l'eau, elles se dissolvent facilement dans l'alcool concentré et bouillant; elles se dissolvent également avec facilité dans l'éther, les huiles grasses et volatiles. Elles se séparent rarement de leurs dissolutions à l'état de cristaux, et, dans ce cas, leurs formes ne sont jamais bien nettement déterminées.

Les résines se comportent tantôt comme des acides, et, dans ce

cas, elles agissent comme des acides faibles; tantôt elles sont complétement neutres:

Soumises à l'action de la chaleur en vases clos, elles se décomposent en donnant naissance à des gaz carburés et à des produits liquides de composition variable; elles laissent, en outre, un résidu de charbon plus ou moins considérable. Chauffées à l'air libre, elles brûlent avec une flamme rougeâtre en répandant d'épaisses fumées noires. L'oxygène et l'air, lorsqu'ils sont secs, n'exercent aucune action à froid sur la plupart des résines; il en est néanmoins quelques-unes qui peuvent absorber ce gaz en se modifiant d'une manière notable : tel est le cas de la résine copal qui, après une exposition prolongée à l'air, acquiert une solubilité qu'elle ne possédait pas auparavant. Le soufre et le phosphore s'unissent par la fusion avec un grand nombre de résines.

Le chlore et le brome paraissent agir sur la plupart des résines, en donnant naissance à des produits dérivés par substitution; du reste, cette action a été peu étudiée jusqu'à présent.

L'acide sulfurique concentré dissout à froid la plupart des résines sans les altérer. La dissolution possède une couleur rouge ou brune; l'addition de l'eau détermine la séparation de la résine inaltérée. Opère-t-on à chaud, la résine se décompose, des acides sulfureux et carbonique se dégagent, et l'on obtient une substance astringente possédant des propriétés analogues à celles du tannin et à laquelle, pour cette raison, M. Hatchett donna le nom de *tannin artificiel*.

L'acide azotique attaque un grand nombre de résines, surtout à l'aide de l'ébullition; des vapeurs rutilantes se dégagent, et l'on obtient des produits azotés de nature résineuse qui se dissolvent dans les alcalis : dans quelques cas, il se produit de l'acide oxalique.

Les acides acétique et chlorhydrique concentrés dissolvent les résines en faible proportion. Une addition d'eau rend ces solutions laiteuses en raison de la précipitation de la résine qui se trouve très-divisée.

La plupart des résines se dissolvent dans une lessive de potasse ou de soude; l'évaporation sépare des produits d'apparence gommeuse qui se redissolvent dans l'eau, surtout à l'aide de la chaleur.

Les résines brutes sont, en général, des mélanges de plusieurs

principes immédiats doués de propriétés spéciales et d'huiles volatiles. On sépare facilement ces dernières à l'aide d'une distillation avec l'eau.

Les résines sont quelquefois accompagnées par des produits de nature gommeuse, tels que l'euphorbe, la gomme-gutte, etc.; on les désigne alors sous le nom de *gommes-résines*.

On donne le nom de *baumes* aux produits résineux qui renferment en outre des acides benzoïque ou cinnamique.

Comme il existe le plus communément des relations de composition assez simples entre les matières résineuses et les huiles volatiles qui les accompagnent, plusieurs chimistes ont été conduits à admettre que les résines dérivaient de ces dernières par oxydation. D'autres pensent que l'huile essentielle perdrait une certaine portion d'hydrogène qui passerait à l'état d'eau et fixerait, en outre, une proportion d'oxygène plus considérable que celle qui équivaudrait à l'hydrogène enlevé. Jusqu'à présent cette question n'a pas reçu de solution bien satisfaisante.

VERNIS.

§ 1470. Les résines sont employées à la fabrication des vernis; ceux-ci ne sont autre chose, en effet, que des dissolutions de principes résineux dans certains excipients qui, étendus en couches minces sur les corps solides, communiquent à leur surface un éclat vitreux.

Les liquides employés pour la préparation des vernis sont l'alcool, les huiles volatiles et les huiles grasses. De là trois sortes de vernis désignés sous les noms de *vernis à l'alcool*, de *vernis à l'essence* et de *vernis gras*. Les premiers sont très-siccatifs : ce sont, en général, les moins solides; les derniers sont glutineux, longs à sécher : mais, en revanche, ce sont les plus résistants, lorsqu'ils ont atteint le degré de dessiccation convenable.

Les vernis doivent, pour être de bonne qualité, posséder les caractères suivants :

1°. Après la dessiccation, ils doivent rester brillants.

2°. Ils doivent adhérer de la manière la plus intime à la surface des corps sur lesquels on les applique et, par suite, ne pas s'écailler.

3°. Ils doivent conserver ces qualités pendant de longues années sans se colorer, ni perdre de leur éclat.

4°. Leur dessiccation doit être aussi prompte que possible, sans que la dureté de la pellicule résineuse en soit diminuée.

La plupart des résines peuvent être employées directement à la préparation des vernis; il en est quelques-unes néanmoins qui doivent être soumises à des opérations préliminaires destinées à augmenter leur solubilité; tel est le cas de la résine laque et de la résine copal. Nous n'entrerons, à l'égard des vernis, dans aucun détail qui nous entraînerait trop loin; d'ailleurs on reviendra sur cette question avec beaucoup de détails dans le Cours de Chimie appliquée.

CHAPITRE SOIXANTE-CINQUIÈME.

CARBURES D'HYDROGÈNE.

Quelques mots sur les carbures d'hydrogène homologues du gaz olefiant. = Examen des differents carbures d'hydrogène retirés de l'huile du goudron de houille. = Benzene. — Hydrate de phenyle. — Toluène. — Hydrate de cresyle. — Xylène. — Cumène. — Cymène. — Principaux dérivés de ces differents carbures d'hydrogène. =. Naphtalène. — Cinnamène. — Stilbène. = Radicaux des differents alcools. — Méthodes de M. Franckland et de M. Kolbe pour isoler ces différents produits. — Combinaisons sulfuriques renfermant le gaz des marais et ses differents homologues. — Carbures d'hydrogène considérés comme les pivots des differents alcools.

CARBURES D'HYDROGÈNE.

§ 1471. Dans la première partie de ce Cours, tout en vous traçant l'histoire de quelques carbures d'hydrogène, je vous annonçais que le carbone formait avec l'hydrogène des combinaisons définies très-variées, et dès cette époque je vous faisais connaître deux méthodes générales qui permettent de réaliser la formation d'un grand nombre de ces produits. Dans le présent chapitre nous allons examiner d'une manière détaillée quelques-uns de ces composés, en nous attachant aux plus importants et faisant ressortir les curieux exemples soit d'isomérie, soit d'homologie qu'ils présentent entre eux.

PREMIER GROUPE.

Composés de la forme : $C^{2m}H^{2m+2}$.

§ 1472. A ce groupe appartient le composé connu sous le nom de *gaz des marais*, dont je vous ai décrit les propriétés § 349, et sur lequel il serait superflu de revenir.

Ce composé, qui n'est autre que l'hydrure de méthyle

$$C^2H^4 = C^2H^3, H,$$

est le premier terme d'une série nombreuse dont on connaît à peine les différents échelons. Ce groupe comprend

L'acétène..................	$C^4 H^6$,
L'hydrure de propyle........	$C^6 H^8$,
L'hydrure de butyle........	$C^8 H^{10}$,
L'hydrure d'amyle.........	$C^{10} H^{12}$.
....	

Ces carbures se caractérisent par une résistance considérable à la substitution du chlore et du brome. Les acides azotique et sulfurique concentrés n'exercent point d'action sensible sur ces produits.

Lorsqu'on fait agir sur la potasse caustique le premier produit obtenu par la substitution du chlore dans ces différents termes, on reproduit un alcool très-nettement défini, qui n'est autre que celui qui correspond au carbure d'hydrogène du deuxième groupe renfermant le même nombre d'équivalents de carbone. C'est ainsi qu'avec le gaz des marais monochloré, M. Berthelot a donné naissance à de l'esprit-de-bois, qu'on pourrait également engendrer en unissant le méthylène à la vapeur aqueuse volume à volume. On a

$$C^2H^4 + 2O = C^2H^2, 2HO = 4 \text{ vol.},$$
$$C^2H^2 + 2HO = C^2H^2, 2HO = 4 \text{ vol.}$$

DEUXIÈME GROUPE.

Composés de la forme : $C^{2m}H^{2m}$.

1473. Déjà je vous ai fait observer que le carbone et l'hydrogène formaient, en s'unissant équivalent à équivalent, une série fort étendue de composés dont le premier terme

$$C^2H^2,$$

désigné sous le nom de *méthylène*, n'a pu, malgré toutes les tentatives qu'on a faites, être obtenu jusqu'à présent à l'état de liberté. Les divers composés de ce groupe peuvent s'obtenir par l'action de corps avides d'eau, tels que les acides sulfurique et phosphorique, sur l'alcool vinique et sur ses homologues.

Nous ne reviendrons pas sur ces produits dont le plus im-

portant

$$C^4H^4$$

a été décrit d'une manière détaillée dans la première partie de ce Cours; nous nous contenterons d'insérer dans le tableau suivant les noms de ces composés, en mettant en regard leur équivalent, l'état qu'ils affectent à la température et à la pression ordinaires, et leur point d'ébullition lorsqu'ils sont liquides ou solides.

Nom de la substance.	Équivalent.	Point d'ébullition	
Méthylène.........	?	?	
Gaz oléfiant.......	C^4H^4	gazeux,	
Propylène..........	C^6H^6	gazeux,	
Butylène..........	C^8H^8	condensable à quelques degrés au-dessous de zéro,	
Amylène..........	$C^{10}H^{10}$	liquide	+ 35°,
Oléène............	$C^{12}H^{12}$	»	+ 55°,
Œnantylène.......	$C^{14}H^{14}$	»	?
Caprylène........	$C^{16}H^{16}$	»	125°.
Elaène...........	$C^{18}H^{18}$	»	140°,
Paramilène.......	$C^{20}H^{20}$	»	160°,
Cétène...........	$C^{32}H^{32}$	»	260°,
Cérotène.........	$C^{54}H^{54}$	solide	?
Mélissène.........	$C^{60}H^{60}$	»	?

Nous ne saurions entrer dans l'examen détaillé de ces différents corps, dont une étude approfondie nous entraînerait trop loin sans vous être profitable. Qu'il me suffise de résumer brièvement quelques propriétés qui leur sont communes et leur servent de lien.

Lorsqu'on agite ces divers carbures avec de l'acide sulfurique concentré, ceux-ci s'unissent graduellement à la vapeur aqueuse volume à volume pour reproduire les alcools d'où ils dérivent. C'est ainsi qu'à l'aide du gaz oléfiant et du propylène, M. Berthelot a pu reproduire récemment les alcools vinique et propylique.

Tous ces composés s'unissent directement à 2 équivalents de chlore ou de brome, pour engendrer des composés de la forme

$$C^{2m}H^{2m}Cl^2,$$

ou

$$C^{2m}H^{2m}Br^2.$$

Ceux-ci se dédoublent sous l'influence de la potasse alcoolique en chlorure ou bromure alcalin, avec mise en liberté de produits qui ne diffèrent du carbure primitif que par le remplacement de 1 molécule d'hydrogène par 1 équivalent de chlore ou de brome, et qui sont par suite représentés par la formule générale

$$C^{2m}H^{2m-1}Cl,$$
$$C^{2m}H^{2m-1}Br.$$

Par l'action successive du chlore ou du brome, et de la potasse alcoolique, on obtient deux séries qu'on peut représenter d'une manière générale à l'aide des formules

1re SÉRIE.	2e SÉRIE.
$C^{2m}H^{2m}Cl^2$,	$C^{2m}H^{2m-1}Cl$,
$C^{2m}H^{2m-1}Cl^3$,	$C^{2m}H^{2m-2}Cl^2$,
$C^{2m}H^{2m-2}Cl^4$,	$C^{2m}H^{2m-3}Cl^3$,
$C^{2m}H^{2m-3}Cl^5$,	$C^{2m}H^{2m-4}Cl^4$,
....	....
$C^{2m}Cl^{2m+2}$.	$C^{2m}Cl^{2m}$.

En présence de l'oxyde d'argent et de l'eau sous l'influence de la chaleur et d'une pression supérieure à celle de l'atmosphère, le produit

$$C^{2m}H^{2m}Br^2$$

perd son brome à l'état de bromure d'argent, et fixe à la fois 2 molécules d'oxygène et 2 molécules d'eau pour engendrer un alcool diatomique ou glycol.

Ces mêmes carbures d'hydrogène s'unissent directement volume à volume avec l'acide bromhydrique, donnant naissance cette fois à l'éther bromhydrique de l'alcool correspondant, alcool qu'on peut reproduire, d'après les expériences de M. Berthelot, au moyen de la potasse caustique.

§ 1474. Le chlorure jaune et le chlorure rouge de soufre jouissent, suivant M. Guthrie, de la propriété de s'unir à l'éthylène et à l'amylène avec dégagement de chaleur. On obtient ainsi des composés liquides, parfaitement définis, qu'on ne saurait volatiliser sans en opérer la destruction.

La composition de ces substances est représentée par les for-

mules

Pour le chlorure jaune.	Pour le chlorure rouge.
$C^4 H^4 S^2Cl$,	$C^4 H^4 S^2Cl^2$,
$C^{10}H^{10}S^2Cl$.	$C^{10}H^{10}S^2Cl^2$.

L'ammoniaque et la potasse décomposent ces produits en donnant naissance aux composés

$$C^4 H^5 S^2O^2 = C^4 H^4 S^2O, HO,$$
$$C^{10}H^{11}S^2O^2 = C^{10}H^{10}S^2O, HO.$$

Il est probable que tous les carbures de cette série donneraient naissance à des résultats analogues.

La manière dont le chlorure rouge de soufre se comporte avec l'éthylène et l'amylène, démontrent jusqu'à l'évidence que ce produit est une combinaison nettement définie et non une solution de chlore dans le sous-chlorure, car dans cette hypothèse il devrait se former des chlorures d'éthylène ou d'amylène, ce qu'on n'observe pas.

TROISIÈME GROUPE.

Composés de la forme : $C^{2m}H^{2m-2}$.

ACÉTYLÈNE.

§ 1475. Lorsqu'on fait passer à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge le gaz oléfiant, les vapeurs d'alcool, d'éther ou d'esprit-de-bois, on obtient un gaz particulier, que M. Berthelot désigne sous le nom d'*acétylène*. Celui-ci prend également naissance lorsqu'on fait agir au rouge la tournure de cuivre sur les vapeurs du chloroforme. Suivant M. Berthelot, c'est l'éther qui fournit ce gaz en plus grande abondance.

L'acétylène est un gaz incolore, assez soluble dans l'eau, doué d'une odeur désagréable et caractéristique. Il brûle avec une flamme très-éclairante et fuligineuse. Ni la pression, ni le froid, ne le liquéfient.

Mêlé au chlore, il détone presque immédiatement avec dépôt de charbon, même sous l'influence de la lumière diffuse.

L'acétylène s'unit directement au brome à la manière du gaz oléfiant, et donne un liquide pesant, dont la composition est expri-

mée par la formule

$$C^4H^2Br^2.$$

L'acide sulfurique, au maximum de concentration, absorbe l'acétylène, et donne une combinaison correspondant à l'acide sulfovinique. En saturant la liqueur acide étendue d'eau par le carbonate de baryte, on obtient un sel parfaitement cristallisé.

Si l'on distille la liqueur précédente au lieu de la saturer par une base, on obtient une liqueur spiritueuse, plus volatile que l'eau, très-altérable, d'une odeur analogue à l'acétone, mais plus irritante.

Ce liquide n'est autre que l'alcool acétylique

$$C^4H^4O^2,$$

qui ne diffère de l'alcool ordinaire que par 2 équivalents d'hydrogène.

Nous avons vu précédemment que le gaz oléfiant peut se transformer en acétylène par l'action d'une température rouge. On peut opérer la transformation inverse : il suffit pour cela de faire agir l'hydrogène naissant sur l'acétylène. On y parvient aisément à l'aide d'une méthode fort ingénieuse, imaginée par M. Berthelot. Celle-ci consiste à mettre l'acétylène cuivrique en contact avec du zinc et de l'ammoniaque. Dans ces conditions il se dégage un gaz très-riche en hydrogène bicarboné, mais toujours mêlé d'une petite quantité d'acétylène et d'hydrogène libre.

§ 1476. A ce groupe appartient le menthène, carbure d'hydrogène qu'on obtient en faisant agir l'acide phosphorique anhydre sur le camphre de menthe, ainsi que d'autres homologues dont j'ai constaté l'existence dans les huiles de schiste et de tourbe. L'allyle, par sa composition, appartiendrait pareillement à ce groupe, mais il est plus convenable de le placer dans la catégorie des carbures mixtes, à côté de l'éthyle.

QUATRIÈME GROUPE.

Composés de la forme : $C^{2m}H^{2m-4}$.

§ 1477. La nature nous fournit un grand nombre de carbures d'hydrogène qui renferment le carbone et l'hydrogène dans le rapport de 5 : 4, et dont la composition est représentée par la formule

$$C^{20}H^{16} = 4 \text{ vol. vap.}$$

Ces composés, qu'on rencontre dans les différentes parties d'un grand nombre de végétaux, présentent non-seulement la même composition en centièmes, mais encore la même densité sous forme gazeuse ; nous ne reviendrons pas sur leur histoire, que nous avons tracée d'une manière assez complète dans le chapitre relatif à l'histoire des huiles essentielles. Il en est de même du carbure d'hydrogène

$$C^{20}H^{14}.$$

Nous nous occuperons plus particulièrement dans ce chapitre des carbures d'hydrogène homologues qu'on rencontre dans l'huile volatile provenant de la distillation du goudron de houille, produits qu'on emploie d'une manière avantageuse depuis quelques années dans l'éclairage en les brûlant à l'aide d'appareils convenablement disposés. Le plus important de ces composés est le benzène, c'est celui sur lequel nous concentrerons de préférence notre attention ; nous indiquerons ensuite d'une manière sommaire les analogies que présentent avec ce composé ses différents homologues.

CINQUIÈME GROUPE.

Composés de la forme : $C^{2m}H^{2m-6}$.

§ 1478. On connaît une série de carbures d'hydrogène fort intéressants, qui se rattachent aux acides aromatiques, de même que le gaz oléfiant et ses homologues se rattachent aux acides gras. Les premiers termes de cette série, quoique possédant un équivalent beaucoup plus élevé que les termes qui occupent la tête de celle à laquelle appartient le gaz oléfiant, n'en présentent pas moins une relation générale du même ordre dans leur composition. Ils constituent une série homologue parfaitement déterminée, qu'on peut représenter par les formules suivantes :

Benzène..........	$C^{12}H^{6}$ =	4 vol. vap.
Toluène..........	$C^{14}H^{8}$ =	»
Xylène...........	$C^{16}H^{10}$ =	»
Cumène..........	$C^{18}H^{12}$ =	»
Cymène..........	$C^{20}H^{14}$ =	»

De même que la distillation des graisses et des diverses substances organiques qui renferment le carbone et l'hydrogène dans

le rapport d'équivalent à équivalent, fournit les différents termes de la série dont le méthylène occupe la tête, de même les carbures dont nous allons tracer l'histoire et dans lesquels le rapport du carbone à l'hydrogène est beaucoup plus grand que celui de 1 : 1, prennent naissance dans la distillation d'une foule de corps qui renferment le carbone en excès relativement à l'hydrogène, tels que les résines et les goudrons. On observe encore la production de ces substances toutes les fois que la décomposition d'une matière organique se produit à une température assez élevée pour déterminer une deshydrogénation partielle. Il suffit en effet de faire passer des vapeurs d'alcool, d'éther ou de toute autre substance analogue à travers un tube de porcelaine incandescent pour observer la production de la benzine.

BENZINE OU BENZÈNE. Éq. = 975 ou 78.

§ 1479. Lorsqu'on fait passer des vapeurs d'acide benzoïque cristallisé sur de la chaux vive ou sur de la limaille de fer portée au rouge sombre, cet acide se dédouble en acide carbonique et en une huile incolore parfaitement limpide, entièrement formée de carbone et d'hydrogène, à laquelle on a donné, pour rappeler son origine, le nom de *benzine* ou de *benzène*.

Ce benzène, dont le mode de génération est simple et peut s'exprimer au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^{14}H^6O^4}_{\text{Ac. benzoïque.}} = 2CO^2 + \underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzène.}},$$

paraît se former dans une foule de circonstances; c'est ainsi qu'on le voit se produire dans la décomposition des matières grasses par la chaleur, dans la distillation de la houille, dans la décomposition des vapeurs d'alcool et d'acide acétique à la température du rouge sombre.

La décomposition de l'acide benzoïque fournit le moyen le plus commode d'obtenir de la benzine parfaitement pure. A cet effet, on introduit un mélange intime de 1 partie d'acide benzoïque et de 3 parties de chaux éteinte dans une cornue de verre qu'on chauffe au rouge sombre, il se dégage bientôt des vapeurs incolores qu'on peut condenser dans un récipient refroidi. On agite le pro-

duit de la distillation avec un peu de potasse, afin de dissoudre une petite quantité d'acide benzoïque qui pourrait se trouver entraînée. On dessèche ensuite le produit sur du chlorure de calcium, puis on le rectifie au bain-marie.

On peut également retirer du benzène parfaitement pur de l'huile de goudron de houille, en distillant ce liquide au bain-marie et mettant à part les portions qui bouillent entre 80 et 90 degrés. En redistillant ce produit, on sépare une grande quantité d'un liquide bouillant entre 82 et 86 degrés, d'où l'on peut extraire une quantité considérable de benzène en le plaçant dans un mélange réfrigérant et le soumettant ensuite à l'action de la presse.

§ 1480. A l'état de pureté le benzène est une huile incolore, très-mobile et d'une odeur suave; sa densité est de 0,85 à 15 degrés; la densité de sa vapeur est de 2,77; il bout vers 82 degrés. Soumis à l'action du froid, il se prend en une masse cristalline qui ressemble au camphre.

A peine soluble dans l'eau, le benzène se dissout en forte proportion dans l'esprit-de-bois, l'alcool et l'éther. Il dissout le soufre, le phosphore et l'iode, surtout à l'aide de la chaleur, et les abandonne à l'état de cristaux par le refroidissement et l'évaporation. Il opère pareillement la dissolution des huiles grasses et volatiles, des résines, des corps gras et du caoutchouc.

Cette huile est très-inflammable et brûle avec une flamme blanche fuligineuse, ce qui tient au grand excès de carbone qu'elle renferme.

Le chlore et le brome agissent rapidement sur le benzène, surtout sous l'influence de la lumière solaire, en donnant naissance à des produits cristallisés.

La composition de ces produits est exprimée par les formules

$$C^{12}H^6Cl^6,$$
$$C^{12}H^6Br^6.$$

Traités par une dissolution alcoolique de potasse caustique, ils se dédoublent sous l'influence de la chaleur en chlorure ou bromure de potassium et en de nouveaux produits chlorés ou bromés. Ces transformations s'expliquent au moyen des équations

$$C^{12}H^6Cl^6 + 3(KO, HO) = 3KCl + 6HO + C^{12}H^3Cl^3,$$
$$C^{12}H^6Br^6 + 3(KO, HO) = 3KBr + 6HO + C^{12}H^3Br^3.$$

Les résultats que fournit la benzine en présence du chlore et du brome et les dédoublements qu'éprouvent les composés ainsi produits au contact de la potasse alcoolique, sont entièrement comparables à ceux que nous avons signalés à l'occasion du gaz oléfiant et de ses homologues.

L'acide sulfurique concentré dissout le benzène et produit un acide copulé susceptible de former avec les bases des sels définis et cristallisables. L'acide sulfurique fumant donne naissance au même produit; il se forme en outre dans ce cas un corps neutre auquel on donne le nom de *sulfobenzide*.

Ces composés sont représentés par les formules

Acide sulfobenzidique....... $C^{12}H^6, S^2O^6$,
Sulfobenzide............... $C^{24}H^{10}, S^2O^4$.

L'acide azotique fumant convertit le benzène en un liquide pesant, bouillant à 213 degrés, doué d'une odeur aromatique qui rappelle celle des amandes amères, auquel on donne le nom de *nitrobenzine*. Ce produit est employé dans le commerce de la parfumerie sous le nom d'*essence de mirbane*, pour remplacer l'essence d'amandes amères, mais son odeur est loin d'être aussi suave. Une ébullition prolongée du benzène avec l'acide nitrique fumant donne naissance à des cristaux qu'on désigne sous le nom de *binitrobenzine*. On obtient très-facilement ce dernier en laissant tomber goutte à goutte du benzène dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique fumants, puis chauffant pendant quelques minutes. En étendant d'eau la liqueur acide, il se sépare des flocons qu'on purifie par des lavages et des cristallisations dans l'alcool.

La formation de ces deux produits peut s'expliquer au moyen des deux équations

$$C^{12}H^6 + AzO^5, HO = 2HO + C^{12}H^5(AzO^4),$$
$$C^{12}H^6 + 2AzO^5, HO = 4HO + C^{12}H^4(AzO^4)^2.$$

Ces composés nitrés étant traités par une dissolution alcoolique de sulfhydrate d'ammoniaque, se transforment en aniline et en nitraniline. Ces réactions sont souvent mises à profit pour reconnaître de petites quantités de benzène.

Lorsqu'on mélange la nitrobenzine avec une dissolution alcoo-

lique de potasse, le liquide s'échauffe fortement, suivant M. Zinin, et prend une teinte brunâtre. Par le refroidissement il se dépose des cristaux bruns. Le liquide surnageant étant soumis à la distillation, se sépare bientôt en deux couches : la supérieure, huileuse, de couleur brune, se concrète en une masse formée d'aiguilles; la couche inférieure est une dissolution de potasse caustique, de carbonate de potasse et d'un autre sel de cette base dans l'eau de l'alcool.

Les cristaux précédents étant purifiés par la dissolution dans l'alcool et la cristallisation, se présentent sous la forme d'aiguilles jaunes, brillantes, fusibles à 36 degrés. Ce produit est désigné sous le nom d'*azoxybenzide;* sa composition est représentée par la formule

$$C^{24}H^{10}Az^{2}O^{2}.$$

Il cristallise en aiguilles quadrilatères jaune de soufre, brillantes, qui atteignent quelquefois une longueur de 1 pouce. Il est dur, inodore et insipide, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et surtout dans l'éther.

Il fond à 36 degrés et se prend, par le refroidissement, en une masse radiée.

En soumettant ce corps à la distillation sèche, il se dédouble en aniline et en *azòbenzide,* qu'on sépare l'un de l'autre au moyen d'une dissolution aqueuse d'acide chlorhydrique qui dissout l'aniline et laisse l'azobenzide intact.

Ce dernier corps se présente sous la forme de belles paillettes d'un jaune rougeâtre, à peine solubles dans l'eau, mais très-solubles dans l'alcool. Il fond à 65 degrés et distille à 193 degrés sans éprouver la moindre altération.

Le sulfhydrate d'ammoniaque en opère facilement la réduction et le transforme en une matière alcaline à laquelle on donne le nom de *benzidine* qui n'en diffère que par 2 équivalents d'hydrogène en plus.

La composition de l'azobenzide étant en effet exprimée par la formule

$$C^{24}H^{10}Az^{2},$$

celle de la benzidine l'est par

$$C^{24}H^{12}Az^{2}.$$

La composition du benzène est représentée par la formule

$$C^{12}H^{6} = 4 \text{ vol. vap.}$$

HYDRATE DE PHÉNYLE OU PHÉNOL. Éq. = 1175 ou 94.

§ 1481. A la benzine vient se rattacher un corps qu'on rencontre, comme elle, parmi les produits de la distillation du goudron de houille et qui n'en diffère que par 2 équivalents d'oxygène en plus. Ce produit, qu'on désigne sous le nom d'*hydrate de phényle*, de *phénol* ou d'*acide phénique*, peut s'en extraire facilement en agitant la portion de l'huile qui bout entre 175 et 190 degrés avec une dissolution concentrée de potasse caustique. L'hydrate de phényle s'unit, en effet, à la matière alcaline et forme une combinaison cristalline que l'eau dissout facilement. Si donc, après avoir agité pendant quelque temps la matière huileuse avec la potasse, on la traite par l'eau, l'huile neutre se sépare, tandis que l'huile acide reste entièrement dissoute. En siphonant la liqueur aqueuse et la décomposant par un excès d'acide chlorhydrique, il se sépare de l'hydrate de phényle brut que l'on purifie par des lavages à l'eau, puis par la distillation.

M. Bobeuf, à qui l'on doit des observations intéressantes, au point de vue pratique, sur l'hydrate de phényle, a fait connaître une méthode fort simple, qui permet d'extraire directement cette substance des huiles brutes de goudron de houille, sans avoir préalablement recours à la distillation. Celle-ci consiste à agiter ces huiles avec une lessive concentrée de soude caustique, qui opère la dissolution de tout l'hydrate de phényle et de quelques autres huiles acides, puis après avoir siphonné la liqueur alcaline éclaircie, d'y verser de l'eau de manière à la ramener à une densité de 10 degrés de l'aréomètre Baumé. Une grande quantité d'huile brune se sépare et vient nager à la surface. La liqueur alcaline éclaircie ne se troublant plus après décantation par des additions d'eau successives, est alors décomposée comme précédemment par l'acide chlorhydrique, qui met l'hydrate de phényle en liberté. On purifie ce dernier par la rectification. Quant aux huiles légères qui surnagent la première dissolution des huiles brutes dans la soude caustique, on les lave, puis on les soumet à des distillations fractionnées. On obtient ainsi des produits très-limpides qu'on con-

somme dans les arts, soit pour les besoins de l'éclairage, soit pour détacher les étoffes.

On obtient cet hydrate de phényle parfaitement pur en soumettant à la distillation un mélange d'acide salicylique et de chaux vive avec la précaution d'employer l'acide en excès. En effet on a

$$\underbrace{C^{14}H^{6}O^{6}}_{\text{Acide salicylique.}} + 2CaO = 2(CO^{2}, CaO) + \underbrace{C^{12}H^{6}O^{2}}_{\text{Hydrate de phényle.}}.$$

§ **1482**. A l'état de pureté, l'hydrate de phényle est solide, incolore, cristallisé en longues aiguilles. Il fond vers 35 degrés et bout entre 187 et 188 degrés; sa densité est de 1,065 à +18 degrés. Il est peu soluble dans l'eau; l'alcool, l'éther et l'acide acétique concentré le dissolvent en toute proportion. Le chlore et le brome l'attaquent énergiquement en donnant naissance à de nombreux produits dérivés par substitution. L'iode s'y dissout sans réagir.

Le potassium l'attaque vivement à l'aide de la chaleur, il se dégage de l'hydrogène et l'on obtient un résidu de phénate de potasse cristallisé en aiguilles.

On peut distiller l'hydrate de phényle sur un excès de potasse ou de baryte caustique sans qu'il éprouve la moindre altération.

Il absorbe l'ammoniaque gazeuse et donne un produit qui, chauffé en vases clos, se convertit en eau et aniline, § **1393**.

L'acide nitrique fumant attaque l'hydrate de phényle avec une violence extrême; suivant les proportions de matière employée, on obtient des produits renfermant des quantités plus ou moins considérables de vapeurs nitreuses substituées à des quantités équivalentes d'hydrogène.

Ajoute-t-on l'acide par petites portions et refroidit-on le mélange en laissant l'hydrate de phényle en excès, on obtient un composé cristallisable qui se présente sous la forme de prismes incolores et dont la composition est représentée par la formule

$$C^{12}H^{5}(AzO^{4})O^{2}.$$

Une plus forte proportion d'acide azotique détermine la formation d'un second produit isomorphe avec le précédent,

$$C^{12}H^{4}(AzO^{4})^{2}O^{2}.$$

Enfin un excès d'acide azotique donne un dernier produit,

$$C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2,$$

connu depuis longtemps sous le nom d'acide *picrique*.

Ce composé, désigné primitivement sous le nom d'*amer de Welter*, du nom du chimiste à qui l'on en doit la découverte, fut étudié plus tard par M. Chevreul qui, pour expliquer les propriétés explosives de l'acide libre et de ses sels, admit dans ces composés l'existence d'un oxacide de l'azote. Il suffira pour s'en convaincre de rapporter les lignes suivantes extraites de son travail. « Les faits qui suivent et ceux que je me propose d'étudier feront voir qu'il est plus naturel de regarder l'*amer* comme une combinaison d'acide azotique que comme une substance immédiatement formée d'oxygène, de carbone, d'hydrogène et d'azote à la manière de l'albumine. »

Cette hypothèse, qu'il confirma par l'observation d'un dégagement de vapeurs nitreuses, lorsqu'on fait détoner l'acide libre dans des boules de verre, permettait en effet d'expliquer les propriétés explosives de l'acide picrique et des picrates, ces produits renfermant tout à la fois des corps très-combustibles, hydrogène et carbone, ainsi qu'un corps très-comburant, l'oxygène. Le mode de production de cette substance au moyen de l'action réciproque de l'acide azotique et de l'hydrate de phényle, observé par M. Laurent, a jeté le jour le plus vif sur sa véritable constitution. En effet, on a

$$\underbrace{C^{12}H^6O^2}_{\text{Hydrate de phényle.}} + 3(AzO^5, HO) = 6HO + \underbrace{C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2}_{\text{Acide picrique}}.$$

Les chlorures organiques, tels que ceux de benzoïle, de cumyle, d'acétyle, de butyryle, etc., réagissent sur cette substance comme sur l'alcool; 1 équivalent d'hydrogène s'élimine à l'état d'acide chlorhydrique, et l'on obtient des produits parfaitement neutres qui correspondent de la manière la plus parfaite aux éthers composés.

Le perchlorure et le perbromure de phosphore donnent, par leur contact avec ce produit, du phosphate de phényle et des composés qui ne diffèrent du phénol qu'en ce que HO^2 se trouve remplacé par 1 équivalent de chlore ou de brome.

La composition de l'hydrate de phényle est exprimée par la formule

$$C^{12}H^{6}O^{2} = 4 \text{ vol. vap.}$$

§ 1483. Le phénol est un corps limite qui forme le point de départ d'une série fort intéressante, dont on ne connaît encore que deux termes homologues : le *crésol* (hydrate de crésyle) et le *thymoïlol*.

Ces corps, qu'on ne saurait considérer comme des acides, ni comme des alcools, occupent une position intermédiaire entre ces deux groupes de composés, participant à la fois des propriétés des unes et des autres.

Les phénols sont des êtres à part représentant des fonctions spéciales et distinctes des acides, des alcools et des aldéhydes, qui se conservent intactes dans la plupart de leurs dérivés.

TOLUÈNE. Éq. = 1150 ou 92.

§ 1484. Ce composé, qu'on trouve parmi les produits huileux provenant du traitement des résines pour l'éclairage au gaz, se rencontre dans les huiles légères du goudron de houille; j'en ai constaté l'existence dans la liqueur huileuse qui se sépare de l'esprit-de-bois brut par l'addition de l'eau. Enfin l'acide toluique, distillé en présence d'un excès de baryte caustique, se dédouble à la manière de l'acide benzoïque en acide carbonique et toluène, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{16}H^{8}O^{4}}_{\text{Ac. toluique.}} + 2\,BaO = 2(CO^{2}BaO) + \underbrace{C^{14}H^{8}}_{\text{Toluène.}}$$

Le toluène est une huile incolore, très-fluide, insoluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool et plus encore dans l'éther. Son odeur ressemble à celle de la benzine. Il bout à 110 degrés.

Le chlore et le brome l'attaquent vivement en produisant différents corps dérivés par substitution.

L'acide nitrique fumant lui enlève successivement 1, puis 2 équivalents d'hydrogène auxquels se substituent 1 ou 2 équivalents de vapeur nitreuse. Le premier produit, qui est liquide et bout à 225 degrés, possède une forte odeur d'amandes amères : on

le désigne sous le nom de *nitrotoluène;* le second, qui forme de belles aiguilles d'un blanc jaunâtre, porte le nom de *binitrotoluène*. Ces produits, dont la composition est représentée par les formules

Nitrotoluène............ $C^{14}H^{7}(AzO^{4})$,
Binitrotoluène.......... $C^{14}H^{6}(AzO^{4})^{2}$,

sont promptement réduits par une dissolution de sulfhydrate d'ammoniaque, en donnant naissance à la *toluidine* et à la *nitrotoluidine,* composés homologues de l'aniline et de la nitraniline.

L'acide sulfurique fumant dissout rapidement le toluène en donnant naissance à un acide copulé, l'acide *sulfotoluénique,* homologue de l'acide sulfobenzidique et dont la composition est exprimée par la formule

$$C^{14}H^{8}S^{2}O^{6}.$$

Il se forme en même temps du *sulfotoluide,* corps homologue du sulfobenzide.

Le toluène monochloré

$$C^{14}H^{7}Cl,$$

liquide limpide, qui bout à 175 degrés, étant traité par une dissolution alcoolique de potasse, reproduit l'alcool benzoïque. Ce même produit, par son contact avec le cyanure de potassium, se convertit en cyanure de toluène,

$$C^{16}H^{7}Az = C^{14}H^{7}, C^{2}Az.$$

En faisant bouillir ce dernier avec de la potasse caustique, on le convertit, à la manière des éthers cyanhydriques, en ammoniaque et en acide toluique en vertu de l'équation suivante :

$$C^{16}H^{7}Az + KO + 3HO = AzH^{3} + C^{16}H^{7}O^{3}, KO.$$

Le toluène monochloré présente, d'après M. Cannizzaro, à qui l'on doit la découverte de tous ces faits intéressants, l'identité la plus parfaite avec le chlorure de benzéthyle, c'est-à-dire avec l'éther chlorhydrique de la série benzoïque.

De mon côté, je me suis assuré que le toluène bichloré se confond par ses propriétés avec le chlorobenzol et peut, par suite, reproduire de l'huile d'amandes amères par la distillation avec de

l'oxyde rouge de mercure. Au moyen du toluène, on peut donc facilement obtenir l'alcool et l'aldéhyde benzoïque.

Ce même chlorobenzol, traité par l'acide acétique cristallisable et l'acétate d'argent en vases clos, donne naissance, ainsi que nous l'avons constaté § 1294, à de l'acétate de benzoglycol.

La composition du toluène est exprimée par la formule

$$C^{14}H^{8} = 4 \text{ vol. vap.}$$

HYDRATE DE CRÉSYLE. Éq. = 1350 ou 108.

§ 1485. Au toluène vient se rattacher une combinaison oxygénée, homologue de l'hydrate de phényle, qu'on rencontre également dans les produits de la distillation du goudron de houille. Ce composé, dont M. Duclos a pareillement signalé l'existence dans le goudron de bois, se présente à l'état de pureté sous la forme d'un liquide incolore, bouillant à 203 degrés.

Soumis à l'action du perchlorure de phosphore, l'hydrate de crésyle se change en chlorure de crésyle, et formation d'un produit peu volatil qui ressemble beaucoup au phosphate de phényle.

Le potassium et le sodium en dégagent de l'hydrogène à une douce chaleur, en formant des combinaisons cristallisées et déliquescentes, qui correspondent aux phénates de potasse et de soude.

L'acide sulfurique concentré dissout l'hydrate de crésyle en se colorant en rouge, il se forme un acide copulé, l'acide *sulfocrésylique*, dont la composition est représentée par la formule

$$2SO^{3}, C^{14}H^{7}O, HO.$$

L'acide nitrique donne, par son contact avec l'hydrate de crésyle, trois produits qui correspondent à ceux que forme l'hydrate de phényle, et dont on peut représenter la composition par les formules

$$\underbrace{C^{14}H^{7}(AzO^{4})O^{2}}_{\text{Ac. mononitrocrésylique}},$$

$$\underbrace{C^{14}H^{6}(AzO^{4})^{2}O^{2}}_{\text{Ac. dinitrocrésylique}},$$

$$\underbrace{C^{14}H^{5}(AzO^{4})^{3}O^{2}}_{\text{Ac. trinitrocrésylique}}.$$

Les deux premiers sont liquides, le dernier se sépare de ses dissolutions alcooliques sous la forme d'aiguilles jaunes.

La composition de l'hydrate de crésyle est représentée par la formule

$$C^{14}H^{8}O^{2} = 4 \text{ vol. vap.}$$

XYLÈNE. Éq. = 1325 ou 106.

§ 1486. J'ai trouvé dans l'huile brute qui accompagne l'esprit-de-bois du commerce, divers carbures d'hydrogène au nombre desquels figure un homologue du précédent, que je désigne sous le nom de *xylène*.

Ce produit bout à 128 degrés, présente une odeur aromatique analogue à celle du toluène, et par son contact avec les réactifs donne naissance à des produits qui correspondent à ceux que forme ce carbure d'hydrogène.

Le chlore et le brome donnent par leur contact avec le xylène différents produits dérivés par substitution. L'acide nitrique fumant produit par sa réaction sur le xylène deux composés : l'un, liquide, bouillant vers 238 degrés, que je désigne sous le nom de *nitroxylène*, et qui est l'homologue du nitrotoluène et du nitrobenzène; l'autre, qui est solide et cristallise en belles lames ou en prismes jaunâtres, qui est l'homologue des binitrotoluène et des binitrobenzène. Ces deux corps étant réduits par le sulfhydrate d'ammoniaque donnent naissance, le premier à une base liquide, de couleur ambrée, douée d'une odeur aromatique, formant des sels cristallisables, bouillant vers 220 degrés, et que je désignerai sous le nom de *xylidine*; l'autre, à une base solide et cristallisable en aiguilles jaunes, que je désignerai sous le nom de *nitroxylidine*.

La composition de ces bases est exprimée par les formules

$$C^{16}H^{11}Az$$

et

$$C^{16}H^{10}(AzO^{4})Az.$$

L'acide sulfurique forme avec le xylène un acide copulé, dont la composition est exprimée par la formule

$$C^{16}H^{10}S^{2}O^{6}.$$

La composition du xylène est elle-même exprimée par la formule

$$C^{16}H^{10} = 4 \text{ vol. vap.}$$

§ 1487. Lorsqu'on distille l'acide phlorétique en présence d'une base alcaline, on obtient une huile pesante, soluble dans la potasse, dont les propriétés sont analogues à celles de l'hydrate de phényle, et qu'on peut considérer comme l'homologue de ce dernier.

La composition de ce produit, qui se rattache au xylène de la même manière que l'hydrate de phényle au benzène, peut être exprimée par la formule

$$C^{16}H^{10}O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

CUMÈNE. Eq. = 1500 ou 120.

§ 1488. Ce carbure d'hydrogène, qu'on rencontre dans l'huile du goudron de houille et dans l'huile brute extraite de l'esprit-de-bois du commerce, s'obtient à l'état de pureté lorsqu'on soumet à la distillation de l'acide cuminique avec un excès de baryte caustique.

Cette réaction s'explique au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^{20}H^{12}O^4}_{\text{Ac. cuminique.}} + 2BaO = 2(CO^2, BaO) + \underbrace{C^{18}H^{12}}_{\text{Cumène.}}.$$

Le cumène est un liquide incolore, plus léger que l'eau, d'une odeur suave, bouillant à 151 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 3,96.

Le chlore, le brome et l'acide sulfurique fumant se comportent avec ce corps comme avec les hydrogènes carbonés précédents.

L'acide nitrique fumant donne, suivant que son action est plus ou moins prolongée, du *nitrocumène* ou du *binitrocumène*, dont la composition est représentée par les formules

$$C^{18}H^{11}(AzO^4), \quad \text{nitrocumène,}$$
$$C^{18}H^{10}(AzO^4)^2, \quad \text{binitrocumène.}$$

Ces composés sont facilement réduits par le sulfhydrate d'ammoniaque avec formation de *cumidine* ou de *nitrocumidine*.

La composition du cumène est exprimée par la formule

$$C^{18}H^{12} = 4 \text{ vol. vap.}$$

MÉSITYLÈNE. Éq. = 1500 ou 120.

§ 1489. Lorsqu'on distille un mélange d'acétone et d'acide sulfurique de Nordhausen ou d'acide phosphorique anhydre, on obtient un carbure d'hydrogène qui, purifié par une nouvelle distillation sur de l'acide phosphorique et finalement par une rectification sur du sodium, se présente sous la forme d'un liquide incolore, doué d'une odeur aromatique, bouillant vers 164 degrés et dont la composition est exprimée par la formule

$$C^{18}H^{12} = 4 \text{ vol. vap.}$$

Ce corps, qu'on ne saurait confondre avec le cumène, dont il diffère entièrement par les propriétés, en présente non-seulement la composition, mais encore le groupement mécanique.

L'action ultime du chlore, du brome et de l'iode sur cette substance donne les produits

$$C^{18}H^{9}Cl^{3},$$
$$C^{18}H^{9}Br^{3},$$
$$C^{18}H^{9}I^{3},$$

qui n'en diffèrent qu'en ce que 3 équivalents d'hydrogène s'y trouvent remplacés par 3 équivalents de chlore, de brome ou d'iode.

L'acide azotique, suivant qu'on l'emploie en proportions plus ou moins considérables ou qu'on prolonge davantage son action, donne également naissance à trois dérivés distincts qui sont représentés par les formules

$$C^{18}H^{11}(AzO^{4}),$$
$$C^{18}H^{10}(AzO^{4})^{2},$$
$$C^{18}H^{9}(AzO^{4})^{3}.$$

La réduction des deux premiers composés par le sulfhydrate d'ammoniaque donne naissance à deux alcaloïdes, la *mésidine* et la *nitromésidine,* isomères de la cumidine et de la nitrocumidine.

Le mésitylène et le cumène possèdent donc non-seulement la même composition centésimale, mais encore le même groupement mécanique, et cependant ces deux corps diffèrent entièrement l'un de l'autre par l'ensemble de leurs propriétés. Or on peut s'expli-

quer, je crois, facilement la différence que présentent ces deux corps, en représentant de la manière suivante la constitution du mésitylène :

$$C^{18}H^{12} = C^{12}H^{3}(C^{2}H^{3})^{3}.$$

Le mésitylène pourrait alors être considéré comme dérivant d'un carbure d'hydrogène

$$C^{12}H^{6} = 4 \text{ vol. vap.},$$

dans lequel 3 équivalents d'hydrogène seraient remplacés par 3 équivalents de méthyle.

CYMÈNE. Éq. = 1675 ou 134.

§ 1490. Cette substance, qu'on rencontre dans l'essence de cumin à l'état de mélange avec l'hydrure de cumyle, se produit par l'action de l'acide phosphorique anhydre sur le camphre.

C'est un liquide incolore, doué d'une odeur citronée très-suave, dont la densité, sous forme liquide, est de 0,861 à 14 degrés. Il bout à 175 degrés; la densité de sa vapeur est égale à 4,70.

L'acide sulfurique fumant le dissout en produisant un acide copulé. L'acide azotique étendu le transforme en acide toluique. Le même acide fumant donne naissance à du cymène nitré. Ce dernier paraît être réduit par le sulfhydrate d'ammoniaque avec formation d'un alcaloïde homologue de l'aniline.

§ 1491. Les cinq carbures d'hydrogène dont nous venons d'esquisser rapidement l'histoire peuvent être considérés comme des hydrures analogues au gaz des marais, susceptibles d'échanger 1 équivalent d'hydrogène contre 1 équivalent de chlore, donnant ainsi naissance à des produits qui présentent l'analogie la plus manifeste avec l'éther chlorhydrique, et susceptibles comme ce dernier de donner naissance à de véritables alcools en réagissant sur la potasse caustique; ces cinq carbures d'hydrogène, qui constituent une série homologue, dont chaque terme ne diffère du précédent que par

$$C^{2}H^{2},$$

présentent des relations tout aussi curieuses et tout aussi nettes que celles qu'on observe dans la série du gaz oléfiant.

SIXIÈME GROUPE.

Composés de la forme : $C^{2m}H^{2m-8}$.

CINNAMÈNE. Éq. = 1300 ou 104.

§ 1492. Ce composé, qu'on obtient par la distillation de l'acide cinnamique, en présence d'un excès de baryte caustique, paraît également se former lorsqu'on fait passer des vapeurs de camphre ou d'essence de cannelle à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge clair.

A l'état de pureté, c'est un liquide incolore, doué d'une odeur aromatique analogue à celle de la benzine. Il bout à 140 degrés et ne se solidifie pas dans un mélange de glace et de sel. Insoluble dans l'eau, le cinnamène se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses et volatiles.

L'acide sulfurique fumant le dissout en produisant un acide copulé.

L'acide nitrique fumant le dissout avec dégagement de vapeurs rutilantes en produisant des cristaux de nitrocinnamène, accompagnés d'une petite quantité d'une résine jaune. Si l'on fait bouillir le cinnamène avec un excès d'acide azotique dilué, ce carbure d'hydrogène se convertit en un mélange d'acide benzoïque et d'acide nitrobenzoïque. Le cinnamène paraît également se transformer en acide benzoïque, lorsqu'on le distille avec une dissolution d'acide chromique.

La composition du cinnamène est exprimée par la formule

$$C^{16}H^{8} = 4 \text{ vol. vap.}$$

§ 1493. On rencontre dans le styrax liquide une huile volatile qui présente la composition et la plupart des propriétés du cinnamène, mais qui s'en distingue en ce qu'elle peut se solidifier entièrement par la chaleur en produisant un autre isomère. Ce composé, qu'on désigne sous le nom de *styrol*, est une huile incolore, douée d'une odeur aromatique très-persistante, qui se confond avec celle du cinnamène. Il bout à 145 degrés ; sa densité est de 0,924. L'alcool et l'éther le dissolvent en toute proportion ; l'acide nitrique ne l'attaque qu'avec une grande lenteur et finit par le transformer en un mélange d'acide benzoïque et d'acide nitrobenzoïque. L'acide chromique le convertit également à l'aide de la chaleur en acide benzoïque. L'acide nitrique fumant change

le styrol en un produit cristallisé, qui n'est autre que le nitrocinnamène.

Le chlore et le brome donnent, par leur action sur le styrol, des produits de substitution qui sont entièrement identiques à ceux que fournit le cinnamène.

Jusque-là le cinnamène et le styrol ne paraissent former qu'une seule et même substance; mais ce qui les différencie très-nettement l'un de l'autre, c'est que si l'on vient à chauffer ce produit à 200 degrés, celui-ci se convertit complétement en une masse solide incolore, possédant exactement la même composition que le styrol, et que l'on désigne sous le nom de *métastyrol.*

La conversion du styrol limpide en métastyrol solide se produit aussi bien en vase clos que lorsqu'on opère au contact de l'air.

SEPTIÈME GROUPE.

Composés de la forme : $C^{2m}H^{2m-12}$.

NAPHTALÈNE. Éq. = 1600 ou 128.

§ 1494. On rencontre dans l'huile brute de goudron de houille une matière solide et cristallisable, à laquelle on donne le nom de *naphtaline* ou de *naphtalène.* Cette substance, qui donne naissance à des dérivés très-nombreux, paraît se former toutes les fois qu'on soumet une substance organique à l'action d'une température rouge.

Ce corps fond à 79 degrés et bout à 220. Il distille sans altération et brûle avec une flamme très-fuligineuse. Il est insoluble dans l'eau froide et peu soluble dans l'eau bouillante. L'alcool, l'éther, les huiles grasses et volatiles paraissent le dissoudre en assez forte proportion.

Le chlore et le brome attaquent vivement la naphtaline en donnant naissance à de nombreux dérivés par substitution. Avec le chlore, on obtient comme dernier terme un chlorure de carbone représenté par la formule

$$C^{20}Cl^{8}.$$

La potasse et la soude n'exercent aucune action sur la naphtaline ni à froid ni à chaud.

L'acide sulfurique concentré dissout, à l'aide d'une douce chaleur, d'assez grandes quantités de naphtaline en donnant naissance à des acides conjugués.

L'acide azotique attaque lentement la naphtaline à froid, rapidement à chaud, et donne naissance à des produits qui ne diffèrent de cette substance que par la substitution de 1, de 2 ou de 3 équivalents de vapeur nitreuse à un nombre égal d'équivalents d'hydrogène. Par une ébullition prolongée avec de l'acide nitrique, la naphtaline se convertit en un mélange d'acides oxalique et phtalique, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{20}H^{8}}_{\text{Naphtaline.}} + O^{16} = \underbrace{C^{16}H^{6}O^{8}}_{\text{Acide phtalique}} + \underbrace{C^{4}H^{2}O^{8}}_{\text{Acide oxalique.}}$$

La nitronaphtaline étant traitée par le sulfhydrate d'ammoniaque est promptement réduite et transformée en un alcaloïde, qu'on désigne sous le nom de *naphtalidine*.

La composition de la naphtaline est exprimée par la formule

$$C^{20}H^{8} = 4 \text{ vol. vap.}$$

§ 1495. On rencontre dans les produits de la distillation du goudron de houille et de résines, des produits désignés sous les noms de *paranaphtaline* et de *métanaphtaline*, qui sont polymères de la naphtaline. L'étude de ces produits n'ayant en quelque sorte été qu'effleurée, nous nous contenterons de les mentionner. Il en est de même des hydrocarbures solides et cristallisables qui accompagnent le benzone dans la distillation du benzoate de chaux.

HUITIÈME GROUPE.

Composés de la forme : $C^{2m}H^{2m-16}$.

STILBENE. Éq. = 2250 ou 180.

§ 1496. Lorsqu'on soumet à la distillation les produits bruts qui proviennent de l'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur une dissolution alcoolique d'essence d'amandes amères, on obtient divers composés définis, au nombre desquels figure le stilbène.

Pour obtenir ce dernier, on fait bouillir avec de l'alcool les premiers produits condensés; le stilbène se dissout seul et se dépose

par le refroidissement de la liqueur filtrée, sous la forme de lames rhomboïdales, qu'on achève de purifier par une nouvelle cristallisation dans l'éther. Il se forme également en petite quantité dans la distillation d'un mélange d'acide cinnamique et de chaux.

Le stilbène se présente sous la forme de tables rhomboïdales inodores et incolores, qui possèdent l'éclat nacré de la stilbite.

Peu soluble dans l'alcool froid, il se dissout en forte proportion dans l'alcool bouillant. Il fond un peu au-dessus de 100 degrés, bout vers 292 degrés, et distille sans altération. La densité de sa vapeur a été trouvée, par expérience, égale à 8,4.

Le chlore, le brome et l'acide azotique concentré fournissent, par leur contact avec ce carbure, divers produits de substitution.

La composition du stilbène est représentée par la formule

$$C^{28}H^{12} = 4 \text{ vol. vap.}$$

---

§ 1497. Je vous ai fait voir qu'en soumettant à l'action de la chaleur en vase clos des mélanges d'éther iodhydrique et de zinc en poudre, § 1120, M. Franckland s'était procuré des carbures d'hydrogène, qu'il avait considérés tout d'abord comme les radicaux des combinaisons alcooliques. C'est ainsi que, dans l'action réciproque du zinc et de l'éther iodhydrique ordinaire, il obtint le composé

$$C^{8}H^{10} = 4 \text{ vol. vap.}$$

qu'il regarda comme étant le radical des différents éthers.

En faisant pareillement réagir le zinc sur l'iodure de méthyle, il obtint le composé

$$C^{4}H^{6} = 4 \text{ vol. vap.},$$

qu'il considéra comme le méthyle.

S'il en était ainsi, en faisant agir le chlore sur ces carbures d'hydrogène, on devait obtenir immédiatement les chlorures de méthyle et d'éthyle. Or l'expérience démontre qu'il n'en est rien et qu'il se produit uniquement des dérivés par substitution, analogues à ceux qui se forment toutes les fois qu'on met le chlore en présence d'un carbure d'hydrogène.

Or, si l'on compare le méthyle

$$C^{4}H^{6} = 4 \text{ vol. vap.}$$

au gaz des marais

$$C^2H^4 = 4 \text{ vol. vap.},$$

on voit qu'en considérant ce dernier comme un hydrure de la forme

$$C^2H^3, H,$$

on peut donner naissance au produit précédent en substituant à la molécule d'hydrogène la molécule du corps

$$C^2H^3.$$

Au moment où le méthyle sort de sa combinaison avec l'iode, il se combinerait à lui-même pour former un composé du même ordre qui ne serait autre chose que du méthylure de méthyle, analogue au chlorure, à l'iodure, etc., et dont la composition devrait s'exprimer de la manière suivante:

$$\text{Gaz des marais.......... } C^2H^4 = \left\{ \begin{matrix} C^2H^3 \\ H \end{matrix} \right\},$$

$$\text{Carbure................ } C^4H^6 = \left\{ \begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix} \right\}.$$

Si, par suite, dans le gaz des marais on substitue à la molécule d'hydrogène 1 molécule des carbures d'hydrogène

$$C^4H^5, C^6H^7, C^{10}H^{11},$$

on devra nécessairement obtenir une série de produits qui lui correspondront, et qui seront tous représentés par 4 volumes de vapeur, ce que l'expérience démontre pleinement. Il résulterait de là qu'au moment où les radicaux alcooliques deviennent libres, ils se combinent en quelque sorte à eux-mêmes pour former des groupements particuliers.

Si le méthyle n'est, en effet, autre chose que du gaz des marais, dans lequel 1 molécule d'hydrogène est remplacée par 1 molécule du carbure d'hydrogène

$$C^2H^3,$$

on comprend qu'on pourra remplacer cette molécule par tout autre groupement binaire. C'est, en effet, ce qu'a réalisé M. Wurtz, en introduisant dans des tubes clos des mélanges de sodium et d'iodures de butyle et d'éthyle, d'iodures d'éthyle et d'amyle, ou bien encore d'iodures de méthyle et d'amyle.

En opérant de la sorte, il a pu se procurer des carbures d'hydrogène mixtes, qui présentent les isoméries les plus curieuses avec d'autres carbures d'hydrogène, qu'on peut considérer comme de véritables hydrures homologues du gaz des marais, ainsi qu'on peut s'en convaincre à l'inspection du tableau suivant :

Acétène..............	$C^4 H^6 = \left\{ \begin{matrix} C^4 H^5 \\ H \end{matrix} \right.$		$= 4$ vol. vap.,
Méthyle..............	$C^4 H^6 = \left\{ \begin{matrix} C^2 H^3 \\ C^2 H^3 \end{matrix} \right.$		
Hydrure de butyle.....	$C^8 H^{10} = \left\{ \begin{matrix} C^8 H^9 \\ H \end{matrix} \right.$		$= 4$ vol. vap.,
Éthyle..............	$C^8 H^{10} = \left\{ \begin{matrix} C^4 H^5 \\ C^4 H^5 \end{matrix} \right.$		
Hydrure de caproïle....	$C^{12} H^{14} = \left\{ \begin{matrix} C^{12} H^{13} \\ H \end{matrix} \right.$		$= 4$ vol. vap.,
Propyle..............	$C^{12} H^{14} = \left\{ \begin{matrix} C^6 H^7 \\ C^6 H^7 \end{matrix} \right.$		
Hydrure de caprylе....	$C^{20} H^{22} = \left\{ \begin{matrix} C^{20} H^{21} \\ H \end{matrix} \right.$		$= 4$ vol. vap
Amyle..............	$C^{20} H^{22} = \left\{ \begin{matrix} C^{10} H^{11} \\ C^{10} H^{11} \end{matrix} \right.$		

Les prétendus radicaux obtenus par M. Franckland, au moyen de l'action réciproque des éthers iodhydriques et de zinc, et que M. Wurtz s'est procurés depuis plus commodément par l'action du sodium sur ces mêmes éthers, paraissent également se former, d'après les observations curieuses de M. Kolbe, dans l'électrolyse des acides du groupe formique ; en effet, en considérant avec lui ces corps comme constitués de la manière suivante :

Acide formique........	C^2O^3,	H,	HO,
Acide acétique.........	C^2O^3,	$C^2 H^3$,	HO,
Acide propionique......	C^2O^3,	$C^4 H^5$,	HO,
Acide butyrique........	C^2O^3,	$C^6 H^7$,	HO,
Acide valérique........	C^2O^3,	$H^8 H^9$,	HO,
Acide caproïque........	C^2O^3,	$C^{10} H^{11}$,	HO,
....,			

on conçoit que par l'action de la pile sur les sels de potasse, formés par ces différents acides, on doive obtenir dans le premier cas de l'hydrogène, dans le deuxième du méthyle, dans le troisième de l'éthyle, et ainsi de suite. Au moyen de l'électrolyse de ces différents acides, on est, en effet, parvenu à produire plusieurs de ces composés doués de propriétés entièrement identiques à ceux qu'on obtient par la méthode de M. Franckland.

§ 1498. Nous rattacherons aux produits précédents le carbure d'hydrogène obtenu par l'action du zinc ou des métaux alcalins sur le propylène iodé, composé que nous désignerons sous le nom d'*allyle*, parce qu'il présente à l'égard des composés *allyliques* des relations analogues à celles qu'on observe entre l'éthyle et les combinaisons alcooliques, le méthyle et les divers dérivés de l'esprit-de-bois.

ALLYLE. Éq. = 900 ou 82.

§ 1499. Ce composé s'obtient par l'action du sodium sur l'iodure d'allyle. C'est un liquide très-volatil, dont l'odeur éthérée et piquante rappelle celle du raifort. Sa densité est de 0,684 à 14 degrés. Il bout à 59 degrés. La densité de sa vapeur a été trouvée par expérience égale à 2,92. Il brûle avec une flamme très-éclairante.

L'acide sulfurique concentré le dissout en développant de la chaleur; si l'on opère avec précaution en plongeant le vase où s'opère le mélange dans de l'eau froide, celui-ci se colore à peine; néanmoins, au bout de quelques heures, une partie du carbure modifié se sépare et vient nager à la surface. Le gaz chlorhydrique n'est pas sensiblement absorbé par l'allyle. L'acide nitrique fumant le change en un liquide neutre, pesant, soluble dans l'éther.

Le brome et l'iode s'unissent directement à l'allyle.

Le premier produit, purifié par des lavages avec une liqueur alcaline, l'expression dans du papier buvard et des cristallisations dans l'alcool, se présente sous la forme d'une masse solide, fusible à 37 degrés et susceptible de distiller sans éprouver d'altération. Le sodium le décompose et régénère l'allyle doué de toutes ses propriétés.

Le second s'obtient en dissolvant de l'iode dans l'allyle et

chauffant légèrement; le mélange, primitivement liquide, ne tarde pas à se concentrer et à se séparer sous forme de cristaux. Le sodium, par son contact avec ce produit, ne régénère plus l'allyle.

La composition de ces produits est représentée par les formules

$$C^{12}H^{10}Br^{4}, \quad C^{12}H^{10}I^{4}.$$

Celle de l'allyle par

$$C^{12}H^{10} = 4 \text{ vol. vap.}$$

§ 1500. M. Hofmann, de concert avec M. Buckton, a produit tout récemment une série de combinaisons fort curieuses dans lesquelles entrent le gaz des marais et ses différents homologues, en faisant réagir l'acide sulfurique fumant sur les différents nitryles. C'est ainsi que dans le contact de l'acétonitryle et de l'acide de Nordhausen, on obtient une combinaison désignée par ces chimistes sous le nom d'*acide méthylotétrasulfurique*, et dont la composition est exprimée par la formule

$$C^{2}H^{4}, 4SO^{3}.$$

Il se produit en même temps du sulfate d'ammoniaque. La composition des sels formés par cet acide est représentée par la formule générale

$$C^{2}H^{2}M^{2}, 4SO^{3}.$$

Ce composé s'obtient également en remplaçant l'acétonitryle par l'acétamide et l'acide acétique cristallisable. Les autres nitryles donnent naissance à des résultats entièrement analogues, de telle sorte que la composition de ces intéressants produits peut être représentée par la formule générale

$$C^{2m}H^{2m+2}, 4SO^{3}.$$

§ 1501. Les carbures d'hydrogène peuvent être considérés comme les pivots des divers alcools et, par suite, des composés les plus importants de la chimie organique, puisqu'on peut en faire dériver la plupart des autres produits.

En effet, le gaz des marais, soumis à l'action du chlore, donne

un premier produit de substitution

$$C^2H^3Cl,$$

qui ne paraît être autre chose que le chlorure de méthyle, capable de reproduire l'esprit-de-bois en réagissant sur la potasse hydratée, suivant l'observation de M. Berthelot. Il est évident, d'après cela, qu'à l'aide des divers homologues du gaz des marais

$$C^4H^6,$$
$$C^6H^8,$$
$$C^8H^{10},$$

on doit pouvoir parvenir à reproduire tous les alcools de cette série. Ce qu'il y a de certain, c'est qu'en traitant l'hydrure d'amyle

$$C^{10}H^{12}$$

par le chlore, j'ai obtenu un produit bouillant vers 100 degrés qui présente les caractères du chlorure d'amyle. Ce dernier, traité par la potasse caustique à la manière du chlorure de méthyle, donne un produit qui présente les caractères de l'alcool amylique.

Nous avons fait voir récemment, M. Hofmann et moi, qu'à l'aide du propylène iodé

$$C^6H^5I,$$

dérivé du carbure d'hydrogène

$$C^6H^6,$$

on peut obtenir l'alcool allylique, à l'aide duquel il est facile d'engendrer une série de combinaisons entièrement analogues à celles que fournit l'alcool vinique.

Enfin, de son côté M. Cannizzaro, dans un important travail, a constaté qu'à l'aide du toluène monochloré

$$C^{14}H^7Cl = 4 \text{ vol. vap.},$$

dérivé du carbure

$$C^{14}H^8 = 4 \text{ vol. vap.},$$

on peut reproduire, à l'aide de la potasse, l'alcool benzoïque

$$C^{14}H^8O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

et, par suite, les différents éthers simples et composés qui peuvent s'y rattacher.

§ 1502. On peut également faire dériver de ces carbures d'hydrogène de nombreux produits de nature basique.

Si dans les hydrures nous remplaçons 1 équivalent d'hydrogène par AzH^2, nous obtenons des amides basiques; tel est le cas de l'action des éthers bromhydriques sur l'ammoniaque.

En effet, si dans 1 équivalent d'ammoniaque

$$Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\} = 4 \text{ vol.}$$

on met à la place de 1 équivalent d'hydrogène égal à 2 volumes, 1 équivalent d'un carbure d'hydrogène

$$C^{2m}H^{2m+1} = 2 \text{ vol.},$$

ou obtient un composé de même forme que l'ammoniaque

$$Az\left\{\begin{matrix}C^{2m}H^{2m+1}\\H\\H\end{matrix}\right\} = 4 \text{ vol.}$$

Si l'on fait, au contraire, agir sur l'ammoniaque un carbure d'hydrogène de la forme

$$C^{2m}H^{2m} = 4 \text{ vol.},$$

et dont la nature est diatomique, l'équivalent de ce corps prend la place de 2 équivalents d'hydrogène égaux à 4 volumes, et l'on obtient des produits de la forme

$$Az^2\left\{\begin{matrix}C^{2m}H^{2m}\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\} = 4 \text{ vol.}$$

Tel est le cas des alcalis si curieux dérivés de l'action de l'ammoniaque sur la liqueur des Hollandais chlorée ou bromée dont on doit la découverte à M. Cloëz, et que M. Hofmann considère avec raison comme des alcalis diatomiques.

CHAPITRE SOIXANTE-SIXIÈME.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LES RADICAUX ORGANIQUES.

Considérations générales sur les radicaux organiques. — Comment on doit envisager la constitution de ces produits. — Kaliéthyle et natriéthyle. — Zinc-éthyle et zinc-méthyle. — Magnéséthyle. — Aluminéthyle. — Stannéthyle et stanméthyle. — Plomb-méthyle et plombométhyle. — Mercuréthyle et mercurométhyle. — Arsenéthyle et arsenméthyle. — Stibéthyle et stibméthyle. — Bismutéthyle, etc.

---

§ 1503. Je me propose de vous exposer sommairement dans ce chapitre l'*histoire des radicaux organiques*, dont l'étude, qui remonte à trente ans à peine, a produit des résultats si féconds et concouru si puissamment au développement de la chimie organique.

On donne le nom de *radicaux* à des êtres particuliers dont la nature complexe peut être mise en évidence à l'aide de forces physiques ou par l'intervention des réactifs, mais qui, bien que formés de plusieurs éléments, présentent les caractères des corps simples et remplissent des fonctions exactement semblables. Ce sont, en un mot, des composés qui possèdent la propriété de former avec les corps simples des combinaisons entièrement analogues à celles que produisent ces derniers par leur union mutuelle.

Parmi les radicaux il en est que l'on connaît à l'état d'isolement, que l'on peut manier, que l'on peut engager dans des combinaisons et en faire ressortir sous les influences qui nous permettent de former et de défaire les combinaisons chimiques les plus variées : tels sont le cyanogène, le cacodyle, le stibéthyle, etc.; mais le plus grand nombre, il faut l'avouer, n'ont encore maintenant qu'une existence purement hypothétique. Au nombre de ces

derniers figurent le méthyle, l'éthyle, l'acétyle, le benzoïle, l'ammonium, etc.

En groupant les différents composés organiques en familles ou séries déterminées dont chacune renferme un noyau fixe ou radical, sorte de pivot autour duquel tournent tous les corps du groupe, on a considérablement simplifié leur étude au point de vue de l'enseignement en la rendant tout à la fois plus profitable et plus philosophique. C'est ainsi que je vous ai fait voir au chapitre cinquante-cinquième qu'afin de relier entre eux tous les composés qui dérivent de l'action des acides sur l'alcool ordinaire, les chimistes ont admis l'existence d'un groupement fixe

$$C^4H^5$$

analogue au potassium, encore bien qu'on n'ait pu jusqu'à présent isoler de produit présentant cette composition qui soit susceptible de reproduire l'éther ordinaire par son union directe avec l'oxygène ou d'engendrer de l'éther chlorhydrique en se combinant avec le chlore. En faisant agir le zinc sur l'éther iodhydrique en vases clos à la température de 140 à 150 degrés, M. Franckland a bien séparé l'iode à l'état d'iodure métallique, il a bien pu recueillir un gaz composé, formé de

4 éq. de carbone + 5 éq. d'hydrogène.

Mais celui-ci, dont il est nécessaire de doubler la formule pour mettre son équivalent en harmonie avec ceux de tous les composés bien définis, quoique nous offrant en réalité la composition du produit désigné sous le nom d'éthyle, ne présente aucun des caractères que doit posséder un radical.

Le met-on, en effet, en présence du chlore, loin de reproduire l'éther chlorhydrique comme on devait s'y attendre, il fournit, ainsi qu'on l'observe à l'égard des divers composés hydrogénés, un simple dérivé par substitution. L'oxygène, dans quelque condition qu'on le fasse intervenir, n'opère pas davantage sa conversion en éther ordinaire. Le méthyle, le propyle, le butyle, etc., auxquels on fait jouer un rôle semblable à celui de l'éthyle dans les alcools méthylique, propylique, butylique, etc., et leurs différents dérivés nous offrent des résultats semblables. J'en dirai tout autant du produit qu'on obtient en traitant la benzoïne par le chlore,

composé que Laurent considérait comme le radical des combinaisons benzoïques, ainsi que de ses homologues le totulyle, le cumyle, etc.

Si donc on étudie d'une manière attentive ces groupements si divers qu'on a considérés comme des radicaux, on ne tarde pas à reconnaître qu'il n'en est qu'un bien petit nombre qui satisfassent aux conditions que doivent remplir de semblables produits, savoir : d'engendrer par leur union avec certains corps simples des composés nettement définis, desquels on puisse ensuite les dégager sans leur faire éprouver la plus légère modification. Si l'on voit certains groupements qu'on suppose former le noyau d'une substance donnée, passer dans les nombreux composés qu'elle est susceptible de former ou dans les divers dérivés que le contact des réactifs peut y faire naître, cela ne suffit pas évidemment pour les ranger dans ce groupe de corps ; tels sont l'éthyle, le benzoïle, etc., dont nous avons parlé précédemment. Ces prétendus radicaux ne doivent-ils pas être plutôt considérés comme de simples symboles servant à relier les différents termes d'une série et à nous indiquer quel réactif il faut faire agir sur un produit donné pour engendrer une réaction déterminée.

Certes l'étude de tous ces corps est on ne peut plus instructive, et l'on ne peut nier que ce ne soit à leur examen approfondi que la chimie organique ne soit redevable des pas immenses qu'elle a faits dans ces dernières années, tant les observateurs ont multiplié les expériences pour élucider ces importantes questions ; néanmoins il me paraît plus convenable dans l'état actuel de la science de ne considérer comme radicaux que ces êtres singuliers qui, pris à l'état de liberté, fonctionnent à la manière des corps simples.

Tel groupement défini ne nous apparaît d'ailleurs le plus souvent comme un radical que suivant le point de vue particulier auquel nous nous plaçons, ou suivant les métamorphoses qu'a déterminées le réactif que nous faisons intervenir. C'est ainsi que si nous considérons la formation de l'acide acétique par l'oxydation de l'alcool, ou mieux de l'aldéhyde, nous sommes conduit à regarder ce produit comme l'oxyde d'un radical ternaire que nous désignons sous le nom d'acétyle, tandis que si nous nous basons sur la décomposition que ce même acide éprouve de la part des bases

alcalines à des températures élevées, ou sur le dédoublement qu'en opère l'électrolyse, nous serons amenés tout naturellement à le faire dériver de l'action réciproque de l'acide carbonique et du groupement C^2H^4, qui n'est autre que le gaz des marais. On pourra dès lors exprimer la constitution de l'acide acétique à l'aide des formules

$$\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^7,$$

$$C^2O^8,\ C^2H^3,\ HO,$$

qui toutes deux satisfont à des réactions nettement définies.

On sait en effet aujourd'hui qu'on peut engendrer indifférem-ment l'acide acétique, soit par l'oxydation directe de l'aldéhyde ou la décomposition du chlorure d'acétyle par l'eau, soit par le contact de l'acide carbonique avec le *kaliméthyle* ou le *natri-méthyle*.

C'est ce qu'expriment les équations

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^3O^3 \\ H \end{matrix}\right\}}_{\text{Aldéhyde.}} + O^2 = \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide acétique.}},$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ Cl \end{matrix}\right\}}_{\text{Chlorure d'acétyle.}} + 2HO = \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Ac. acétique.}} + HCl,$$

$$C^2O^4 + \underbrace{C^2H^3Na}_{\text{Natriméthyle.}} = \underbrace{C^4H^8NaO^4}_{\text{Acétate de soude.}}.$$

Il en serait de même de tous les acides du groupe acétique.

Or, quelle que soit la constitution véritable de ces différents acides, ce que nous ignorons complétement dans l'état actuel de la science, il n'en demeure pas moins acquis, en raison des analogies étroites qui relient ces corps les uns aux autres, que si l'on venait à découvrir la constitution réelle de l'un d'eux, on connaîtrait facilement celle des autres, et qu'il y a par conséquent un très-grand avantage à les ranger dans une même série, l'étude de tous se déduisant de celle d'un seul.

J'en dirai tout autant à l'égard de l'acide salicylique et de ses homologues, cet acide pouvant en effet s'obtenir tout aussi bien par l'oxydation de l'huile de spiræa que par l'action de l'acide

carbonique sur le phénate de sodium. En effet, on a

$$\left.\begin{matrix} C^{14}H^5O^4 \\ H \end{matrix}\right\} + O^2 = C^{14}H^6O^6,$$

Huile de spiræa. Acide salicylique.

$$C^2O^4 + C^{12}H^5NaO^2 = C^{14}H^5NaO^6.$$

Phénate de sodium. Salicylate de soude.

Au lieu donc de regarder l'aldéhyde et l'huile de spiræa comme des hydrures de radicaux ternaires, acétyle et salicyle que nous n'avons pu saisir, et, par suite, les acides acétique et salicylique comme des oxydes de ces radicaux, n'est-il pas bien plus simple de les considérer, avec M. Dumas, comme des types dans lesquels on peut à l'aide de doubles décompositions effectuer une série de substitutions régulières, sans en rompre l'équilibre, sans en modifier le groupement mécanique. On se trouve ramené de la sorte aux compositions équivalentes de M. Chevreul, qui, ne préjugeant rien, permettent à l'observateur de tenter telle réaction qui lui paraît réalisable au point de vue qu'il considère, ces compositions équivalentes présentant en outre ce grand avantage de nous offrir un contrôle pour vérifier nos analyses et de nous permettre de saisir des relations qui sans elles seraient demeurées inaperçues.

Nous réserverons donc exclusivement ici le nom de radicaux à des êtres composés, qui, pris à l'état de liberté, tels que le cyanogène, le cacodyle, le stibéthyle et ses analogues, etc., possèdent les caractères de véritables êtres simples jouant tantôt le rôle d'élément électro-négatif ou comburant, tantôt celui d'élément électro-positif ou combustible.

Ce sont les seuls que je me propose d'examiner dans ce chapitre; non que je pense qu'on ne puisse isoler un jour quelques-uns de ces êtres hypothétiques, mais parce qu'il me paraît plus convenable de ne considérer que ceux qu'il a été possible d'obtenir à l'état de liberté.

§ 1504. Ceci posé, je vais m'efforcer de vous démontrer quelle idée simple je me fais du rôle de ces curieux produits, quelque singulier qu'il puisse paraître au premier abord, et qui me semble découler tout naturellement de la loi des combinaisons chimiques.

Met-on en présence deux éléments, doués d'une affinité mutuelle plus ou moins considérable, ils seront évidemment attirés l'un vers l'autre, et donneront naissance aux composés les plus divers, en manifestant certains phénomènes physiques, tels que : développement d'électricité, de chaleur, et quelquefois de lumière, dont l'intensité dépendra de leur degré d'affinité. Quoi qu'il en soit, ces corps sont incapables de s'unir dans toutes les proportions imaginables, et l'expérience de chaque jour nous démontre de la façon la plus évidente que dans ce contact, quelque variées que soient les circonstances qu'on fasse intervenir, ils ne pourront jamais former qu'un nombre très-limité de combinaisons. Les affinités qui sollicitent ces corps sont-elles très-énergiques, ils formeront tout au plus deux ou trois composés, le plus souvent un seul, et ceux-ci présenteront toujours une grande résistance à la décomposition. La manière dont l'hydrogène et les métaux alcalins se comportent avec le chlore; les produits qui résultent du contact du charbon, du bore, du silicium, etc., avec l'oxygène à des températures élevées, le démontrent suffisamment. Les corps mis en présence ont-ils au contraire peu de tendance à s'unir, ils formeront des composés nombreux, mais toujours très-instables. Il nous suffira de rappeler, pour nous faire comprendre, l'histoire des combinaisons oxygénées du chlore.

En tout cas, quel que soit le nombre de composés que deux corps simples soient susceptibles de former par leur union mutuelle, il en est toujours un qui présentera plus de stabilité que les autres, et vers lequel ils convergeront tous.

Mais cette stabilité plus ou moins grande de tel groupement n'est évidemment relative qu'aux conditions toutes spéciales dans lesquelles s'accomplira sa formation. Dès lors, toutes les fois qu'on placera dans des conditions bien déterminées les différents composés que deux corps ont engendrés par leur union mutuelle, ceux-ci seront constamment ramenés à cette forme particulière qui seule est possible dans ces conditions. Chacun sait, par exemple, que de toutes les combinaisons que le phosphore est susceptible de former avec l'oxygène, la plus stable est l'acide phosphorique. Sous des influences spéciales, on peut bien unir le phosphore à d'autres proportions de ce gaz, mais ces divers composés convergeront tous vers ce groupement sous l'influence de tempéra-

tures élevées. Opère-t-on en présence de l'oxygène libre, il y aura fixation d'une certaine quantité de ce gaz. Opère-t-on en vases clos, il y aura séparation d'une certaine proportion de phosphore. Dans tous les cas, toutes les fois que le phosphore ne se sera pas assimilé la proportion d'oxygène nécessaire à sa transformation en acide phosphorique, on pourra toujours le ramener à cette forme, ou bien encore, mettre à la place d'une portion de cet oxygène d'autres corps simples, tels que du chlore, du brome, du soufre, etc., de manière à produire les composés désignés sous les noms de chloroxyde, de bromoxyde et de sulfoxyde de phosphore qui, de même que l'acide phosphorique, appartiennent au groupement

$$PhX^5.$$

En un mot, lorsqu'on met en présence deux corps simples, susceptibles de s'unir directement dans des conditions bien déterminées, et de donner naissance à plusieurs combinaisons définies, on observe qu'il existe toujours un état de saturation qui présente un équilibre qu'il est impossible de dépasser. Tant donc que cet état d'équilibre n'est pas atteint, on peut ajouter au premier corps une nouvelle proportion du second, jusqu'à ce que la saturation soit satisfaite.

§ 1505. Il est certain corps qui, en s'unissant à tel autre, donne des produits très-stables qui, n'étant pas arrivés au terme de saturation, ont une tendance de combinaison tout aussi grande et quelquefois même plus énergique que les corps simples eux-mêmes. Tels sont : le carbone, le soufre et l'azote; l'oxyde de carbone, l'acide sulfureux et le bioxyde d'azote, étant susceptibles, non-seulement d'absorber de nouvelles quantités d'oxygène avec plus de facilité que les corps simples qu'ils renferment, mais encore de s'unir au chlore, à l'iode, pour former des composés correspondant à ceux qui sont au maximum d'oxygénation. Ces groupements très-stables, qu'on peut engager dans des combinaisons définies pour les en dégager ensuite, sans leur faire éprouver la plus légère altération, ceux-là seuls qui présentent ainsi les propriétés fondamentales des corps simples, méritent véritablement le nom de radicaux.

On conçoit sans peine la sensation que dut produire la décou-

verte du cyanogène qui, toutes les fois qu'il n'est pas altéré dans sa constitution élémentaire, nous retrace d'une manière si fidèle les propriétés les plus saillantes du chlore et de ses congénères. Or, nous pouvons aujourd'hui nous rendre compte de la manière la plus nette des fonctions du cyanogène en partant des combinaisons de l'azote.

Tout composé peut être considéré comme un système moléculaire en équilibre dans lequel les atomes sont attirés les uns vers les autres en vertu d'affinités plus ou moins puissantes. Remplace-t-on un ou plusieurs atomes d'un des éléments de la combinaison par un nombre égal d'atomes d'une autre substance, on obtient de nouveaux composés qui présentent tous le même groupement mécanique que le produit primitif, mais dont l'état d'équilibre variera dans des limites très-étendues, suivant que les attractions réciproques des corps qui constituent la nouvelle substance seront plus ou moins énergiques que celles des corps primitifs. L'ammoniaque étant susceptible d'échanger tout ou partie de son hydrogène contre du chlore, du brome, de l'iode, du carbone, du cyanogène, de l'éthyle, des métaux, etc., devait former nécessairement, au moyen de ces substitutions, des composés appartenant au même système, mais présentant les états d'équilibre les plus divers; c'est ce que l'expérience démontre de la façon la plus évidente.

C'est ainsi que ce composé, résistant à la température du rouge sombre, on comprend parfaitement que le chlorure d'azote soit susceptible de se détruire instantanément, non-seulement par l'effet de températures inférieures à 100 degrés, mais bien encore sous l'influence du plus faible ébranlement, les affinités qui sollicitent le chlore et l'azote étant incomparablement plus faibles que celles qui lient ce corps à l'hydrogène.

Si maintenant nous faisons sortir un atome du groupement primitif sans en opérer le remplacement, et si la nouvelle combinaison qui résulte de cette élimination présente une certaine stabilité, celle-ci pourra fixer de nouveau l'atome de la substance éliminée, pour reproduire le corps primitif ou bien 1 atome de tout autre corps simple pour engendrer des composés du même type, la combinaison formée dans ces circonstances fonctionnera dès lors comme un véritable radical. Faisons-nous passer un courant de gaz ammoniac sec sur des charbons disposés dans un tube de por-

celaine dont on élève la température jusqu'au rouge, 2 atomes d'hydrogène seront éliminés, 2 atomes de carbone en prendront la place, et nous obtiendrons de l'acide cyanhydrique, composé dont le groupement correspond à celui de l'ammoniaque, mais dont les propriétés sont notablement différentes, ce qui se conçoit sans peine, les fonctions chimiques du carbone étant très-différentes de celles de l'hydrogène.

Par sa réaction sur les oxydes de mercure ou d'argent, l'acide cyanhydrique ainsi produit donnera naissance à la formation de cyanures qui n'en différeront qu'en ce que la molécule d'hydrogène s'y trouvera remplacée par une molécule de métal, argent ou mercure, mais les caractères fondamentaux seront encore évidemment les mêmes. Si maintenant nous soumettons ces cyanures à l'action de températures croissantes, il arrivera bientôt une époque où l'équilibre ne sera plus possible, nous les verrons alors se scinder en métal qui restera comme résidu dans l'appareil distillatoire, tandis que nous recueillerons un gaz dont la composition est exprimée par la formule

$$AzC^2.$$

Ce gaz n'est autre que le cyanogène, qui, pour rentrer dans le type ammoniaque, n'a qu'à *fixer* 1 atome de divers corps simples, jouant tantôt à leur égard le rôle d'élément électro-positif, comme dans l'acide cyanique et le chlorure de cyanogène, et tantôt le rôle d'elément électro-négatif, comme dans l'acide cyanhydrique et les cyanures. Ce cyanogène, qui ne pouvait tout à l'heure exister en combinaison avec le mercure ou l'argent à la température du rouge sombre en raison de sa faible affinité pour ces corps, est-il chauffé dans une cloche courbe avec du potassium, manifeste une vive incandescence en donnant naissance au composé

$$AzC^2K,$$

appartenant comme les précédents au type

$$AzX^3,$$

mais susceptible cette fois de résister à des températures très-élevées en vertu des affinités plus puissantes qui le relient au métal.

Si le cyanogène simule ainsi de la manière la plus complète les caractères d'un véritable corps simple, cela tient évidemment d'une part à sa stabilité considérable, et de l'autre à sa tendance à produire des combinaisons au maximum de saturation qui sont elles-mêmes très-stables, en s'assimilant 1 molécule de divers corps simples pour rentrer dans le type primitif d'où on l'a fait dériver. Le rôle du cyanogène, comme radical, comme corps fonctionnant à la manière d'un élément, se trouve donc expliqué de la manière la plus simple; il en est de même des différents corps connus sous le nom de *radicaux*.

§ 1506. Lorsqu'on met un corps simple, métalloïde ou métal, en présence de l'oxygène, celui-ci forme, avec ce gaz, ainsi que nous l'avons constaté dans la première partie de ce cours, des combinaisons définies en nombre très-variable. Remplace-t-on l'oxygène par du chlore, du brome, du soufre, etc., on engendre des composés représentés par des formules parallèles; or l'expérience nous apprend qu'en employant des procédés convenables, on peut former avec ce même corps et le méthyle, ou l'un quelconque de ses homologues, des produits dont la composition est entièrement comparable. Le méthyle ou ses homologues s'accouplent-ils aux corps électro-négatifs qui occupent le sommet de l'échelle des corps simples (oxygène, chlore, brome, iode, etc.), on obtient des composés très-stables et doués d'une neutralité parfaite. A mesure qu'on descend l'échelle et qu'on marche vers le potassium, qui en forme le dernier échelon, on obtient des produits dont l'affinité pour les corps simples qui occupent l'extrémité supérieure va en augmentant graduellement. La combinaison éthylée que l'on considère a-t-elle atteint la limite de saturation, celle-ci devient incapable de s'assimiler aucun de ces corps pour former un nouveau composé, il y a dès lors dislocation de la molécule et formation de produits du même type, doués d'une simplicité très-grande, et par conséquent très-stables.

Unit-on le méthyle ou l'éthyle à des corps intermédiaires, on obtiendra des composés qui jouiront encore d'une grande affinité pour l'oxygène, le chlore, etc., susceptibles par suite de former avec ces corps des combinaisons nettement définies et dont la stabilité sera telle, qu'on pourra les en dégager complétement intacts. On engendrera de la sorte des êtres comparables au cyanogène en

tant que capables de s'unir directement aux corps simples, à moins toutefois que la proportion de méthyle ou d'éthyle qui entre dans la composition de ces produits ne représente le terme à saturation, cas auquel la molécule est, on le conçoit, entièrement inapte à contracter des combinaisons.

Lorsqu'un corps simple A engendre par son contact avec un autre corps simple B plusieurs composés, dont le terme à saturation est représenté par la formule

$$AB^x$$

(x étant un nombre entier toujours fort simple), l'expérience démontre qu'on peut former avec ce corps simple et les divers radicaux alcooliques des composés à différents états de saturation. Tant que le nombre de molécules du radical alcoolique qui entre dans la combinaison est inférieur à x, le nouveau composé pourra s'unir à l'oxygène, au chlore, à l'iode, etc., s'il est de plus susceptible de se séparer intact de ces combinaisons, sous l'influence d'agents doués d'affinités prépondérantes pour ces corps simples, il se comportera comme un véritable radical, celui-ci pouvant absorber un nombre d'atomes d'oxygène ou de chlore d'autant plus grand, que le nombre d'équivalents d'éthyle qu'il contient sera plus faible.

Les radicaux composés qui renferment des métaux moyennement oxydables, tels que l'étain, le plomb, le mercure, produisent des oxydes, chlorures, iodures, etc., entièrement comparables à ceux des métaux simples qu'ils renferment. Bien que dépourvus de l'apparence métallique, ce sont, de tous les radicaux, ceux qui par leurs caractères chimiques se rapprochent le plus des véritables métaux.

Quant à ceux qui contiennent des corps beaucoup plus électronégatifs, tels que le phosphore et l'arsenic, ils ont une tendance particulière à former des combinaisons acides à la manière des corps simples qu'ils renferment : tels sont le cacodyle et l'arsenmonométhyle; néanmoins ces curieux produits peuvent engendrer à volonté des acides ou des bases suivant la proportion d'oxygène à laquelle ils s'unissent.

L'expérience nous apprend en outre qu'à mesure que le nombre des équivalents du radical alcoolique qui s'accouple à A va en aug-

mentant sans atteindre la saturation, le composé qui en résulte est doué d'affinités de plus en plus énergiques pour l'oxygène, le chlore, etc.; les composés oxygénés, d'acides ou de neutres qu'ils étaient primitivement, marchent vers l'alcalinité de la manière la plus prononcée.

L'arsenic nous offre à cet égard un exemple des plus frappants et des plus instructifs. Ce corps tend en effet à former les deux groupements principaux

$$As, X^3$$

et

$$As, X^5,$$

le dernier présentant le terme à saturation.

Nous pourrons donc former avec l'arsenic et le méthyle, en maximum, cinq composés définis, le dernier étant incapable d'engendrer de nouvelles combinaisons, puisqu'il est à saturation. Or, les expériences de M. Bunsen, de M. Landolt, de M. Baeyer, les miennes propres, démontrent qu'on peut réaliser avec l'arsenic et le méthyle les quatre composés

$$AsMe, \quad AsMe^2, \quad AsMe^3, \quad AsMe^4.$$

Si nous mettons ces divers composés en présence d'un excès d'oxygène, de façon à obtenir des combinaisons à saturation, nous aurons :

$$AsMe\,O^4,$$
$$AsMe^2O^3,$$
$$AsMe^3O^2,$$
$$AsMe^4O,$$

qui forment avec l'eau les composés suivants :

$AsMe\,O^4\,2HO$,	acide bibasique,
$AsMe^2O^3HO$,	acide monobasique,
$AsMe^3O^2$	corps indifférent,
$AsMe^4OHO$,	base puissante, comparable à la potasse et à la soude.

La combinaison oxygénée qui forme le terme supérieur présentant les caractères d'un acide très-énergique, on voit que le dernier possède une alcalinité telle, qu'il peut rivaliser avec les bases les plus puissantes.

§ 1507. Nous venons de voir que parmi les corps simples il en est un certain nombre qui sont susceptibles de former avec le méthyle, l'éthyle, etc., des combinaisons correspondantes aux oxydes, chlorures, etc., dans lesquelles l'oxygène ou le chlore seraient remplacés par des quantités équivalentes des groupements précédents. Les recherches si remarquables entreprises par M. Franckland dans le but d'isoler les radicaux alcooliques nous ont fait connaître deux curieux composés, le méthylure et l'éthylure de zinc, appartenant au groupement

$$ZnX,$$

qui sont devenus la source de réactions pleines d'intérêt. Les travaux plus récents de M. Vanklyn nous ont appris pareillement que les métaux alcalins pouvaient former des combinaisons analogues ; seulement ces dernières présentent une instabilité telle, que jusqu'à présent on n'a pu les dégager du composé qu'elles forment avec le méthylure ou l'éthylure de zinc.

Abandonnés au contact de l'oxygène, ces produits absorbent ce gaz avec une extrême avidité. Ce dernier, loin de s'unir au groupement ternaire, amène, ainsi qu'on pouvait le prévoir, la destruction complète de la molécule en brûlant les éléments qui la composent, de là l'inflammation de la substance. Mis en présence de l'eau, ces produits en opèrent la décomposition immédiate, en produisant des oxydes métalliques et des hydrures de méthyle ou d'éthyle, résultat facile à comprendre si l'on songe que ces divers produits représentent des composés à saturation renfermant des éléments doués d'affinités énergiques pour les principes constituants de ce liquide et par conséquent fort aptes à en amener la destruction tout en se décomposant eux-mêmes. L'éthylure de zinc, pas plus que les éthylures alcalins, ne sauraient donc fonctionner comme des radicaux, puisqu'ils représentent le groupement le plus stable que ces métaux soient susceptibles de former.

Lorsqu'on remplace le zinc par les métaux des diverses sections, on obtient dans quelques cas des réactions entièrement analogues.

Dans certaines circonstances il se forme des éthylures libres, tel est le cas du magnésium ; dans d'autres, et notamment avec l'étain, on obtient des iodures parfaitement définis.

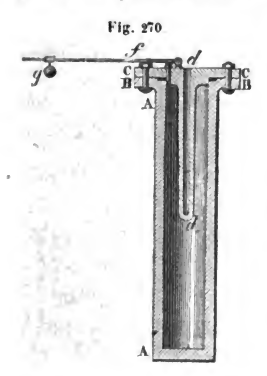
Un examen approfondi de ces produits intéressants, l'étude de leurs métamorphoses, les circonstances de leur production m'ont conduit à considérer tous ceux qui fonctionnent à la manière des corps simples comme n'ayant pas atteint la limite de la saturation. C'est ce que je me propose de vous démontrer maintenant, en abandonnant le domaine de l'hypothèse pour rentrer dans celui des faits.

ZINC-ÉTHYLE.

§ 1508. En traitant de l'éther iodhydrique (§ 1120), je vous ai dit que le zinc en agissant sur ce produit engendrait à la fois des gaz, un liquide volatil et de l'iodure de zinc. Ce liquide, doué de propriétés on ne peut plus remarquables, dont on doit la découverte à M. Franckland, peut s'obtenir facilement en grande proportion en introduisant le zinc métallique et l'iodure d'éthyle dans des tubes de verre à parois épaisses et d'un petit diamètre, qu'on dispose dans un vase cylindrique en fer forgé très-épais, ainsi que le représente la *fig.* 270.

L'appareil étant chauffé pendant quinze à dix-huit heures à une température de 120 à 130 degrés, l'action est complète, il ne reste plus alors que des traces d'iodure d'éthyle inattaqué.

Fig. 270



Son ouverture est garnie d'un rebord BB dont la surface supérieure est parfaitement dressée; le bord interne de cette surface légèrement creusé présente une dépression annulaire. C'est sur ce rebord que s'ajuste le couvercle CC percé de deux ouvertures. A l'une d'elles s'adapte un tube en fonte *dd*, fermé à la partie inférieure et destiné à y recevoir du mercure pour y plonger un thermomètre; l'autre, garnie de laiton, sert à recevoir la soupape *i*. Le rebord du cylindre et son couvercle sont percés en quatre endroits et s'adaptent l'un à l'autre à l'aide de quatre boulons à vis. La pression de ces vis s'exerce sur un cercle en plomb qui s'engage dans la dépression circulaire du rebord, ce qui déter-

mine une fermeture parfaitement hermétique. Pour se servir de ce digesteur, on le remplit d'eau dans laquelle on plonge les tubes contenant le mélange de zinc et d'iodure d'éthyle. Lorsque la température s'élève, les tubes sont soumis non-seulement à la pression que développe la tension des liquides qu'ils renferment, mais encore à celle de la vapeur extérieure qui s'exerce en sens contraire, ce qui les place dans des conditions de résistance les plus favorables.

Lorsque l'expérience est terminée, l'appareil est retiré du feu, puis, après refroidissement complet, on brise la pointe effilée des tubes pour permettre aux gaz qui se sont développés dans leur intérieur de se dégager. On distille alors le résultat de cette action dans une cornue au milieu d'un courant d'acide carbonique; le liquide commence à bouillir à 60 degrés, mais le thermomètre s'élève graduellement jusqu'à 118 degrés. Parvenu à ce terme, il se fixe complétement et le zinc-éthyle passe tout entier.

C'est un liquide incolore, très-mobile, très-réfringent, bouillant à 118 degrés, dont la densité de vapeur est de 4,259. Ce qui correspond à 2 volumes pour la formule

$$C^4H^5Zn.$$

Au contact de l'oxygène ou de l'air, il s'enflamme instantanément et brûle avec une belle flamme bleue bordée de vert, en répandant une épaisse fumée blanche.

L'action lente de l'oxygène sur le zinc-éthyle détermine la formation d'un produit cristallisé bien défini, dont la composition est exprimée par la formule

$$C^4H^5ZnO^2,$$

et qu'il faudrait bien se garder de considérer comme un oxyde de zinc-éthyle. Ce composé n'est autre en effet que l'éthylate de zinc, dont l'eau détermine immédiatement le dédoublement en régénérant de l'alcool et en formant de l'oxyde de zinc, qui se précipite.

Le brome et l'iode agissent énergiquement sur le zinc-éthyle en produisant du bromure et de l'iodure de zinc, en même temps que du bromure et de l'iodure d'éthyle.

Le soufre disparaît peu à peu lorsqu'on le chauffe avec le zinc-

éthyle; on obtient du sulfure de zinc et du sulfure d'éthyle, mais le produit principal de cette réaction est le mercaptide de zinc.

On voit que dans aucun cas le corps simple mis en présence du zinc-éthyle ne s'y unit, il y a toujours dislocation de la molécule et formation de deux nouveaux composés. Le zinc-éthyle ne saurait donc jouer le rôle d'un radical, puisqu'il représente une combinaison dans laquelle la saturation se trouve satisfaite.

L'action de l'eau sur le zinc-éthyle est des plus nettes, elle le décompose instantanément à la manière du potassium avec formation d'oxyde de zinc et d'hydrure d'éthyle.

La composition du zinc-éthyle doit être représentée par la formule

$$Zn^2 \left\{ \begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix} \right\} = 4 \text{ vol.},$$

si l'on veut mettre son équivalent en harmonie avec celui de tous les corps bien définis.

Le zinc-éthyle est un réactif précieux qui permet d'introduire de l'éthyle dans les combinaisons au moyen d'un simple phénomène de double décomposition. Qu'on fasse en effet agir un chlorure sur ce produit, l'affinité du chlore pour le zinc déterminera l'union de ces deux corps, tandis que le radical du chlorure formera par sa combinaison avec l'éthyle un composé correspondant.

C'est en faisant usage de cette méthode que nous nous sommes procuré, M. Hofmann et moi, d'une manière si nette et dans un état de pureté si parfait, la triéthylphosphine et la triéthylarsine.

En effet, on a

$$\underbrace{PhCl^3}_{\text{Terchlorure de phosphine.}} + 3(C^4H^5Zn) = 3ClZn + \underbrace{Ph(C^4H^5)^3}_{\text{Triéthylphosphine.}}.$$

$$\underbrace{AsCl^3}_{\text{Terchlorure d'arsenic.}} + 3(C^4H^5Zn) = 3ClZn + \underbrace{As(C^4H^5)^3}_{\text{Triéthylarsine.}}.$$

On obtiendrait pareillement à l'aide de semblables réactions beaucoup d'autres produits analogues.

ZINC-MÉTHYLE.

§ 1509. En remplaçant l'iodure d'éthyle par l'iodure de méthyle, on obtient des résultats semblables aux précédents. Du méthyle prend naissance, et les tubes dans lesquels s'accomplit la réaction renferment une poudre blanche qui se dédouble par la chaleur en iodure de zinc et zinc-méthyle.

Dans le but d'obtenir ce produit en quantités plus considérables, M. Franckland a remplacé les tubes de verre par le digesteur de cuivre dont il a donné la description dans un extrait de son travail publié (*Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XLV, p. 114).

Au lieu d'employer l'iodure de méthyle seul, il a fait usage d'une dissolution éthérée de ce corps. L'opération se termine promptement à la température de 130 degrés, et l'on obtient finalement un liquide bouillant à 51 degrés qui s'enflamme rapidement à l'air. Dans cette circonstance, ce n'est pas du zinc-méthyle qui prend naissance, mais bien une combinaison définie de zinc-méthyle et d'éther dont on peut représenter la composition par la formule

$$2\,Zn^2 \left\{ \begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix} \right\} + \left\{ \begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix} \right\} O^2.$$

En remplaçant l'éther vinique par l'éther méthylique, on obtient un produit tout semblable bouillant à 43 degrés et dont la composition est représentée par une formule parallèle

$$2\,Zn^2 \left\{ \begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix} \right\} + \left\{ \begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix} \right\} O^2.$$

Le zinc-méthyle ne peut donc s'obtenir à l'état de pureté qu'en faisant agir le zinc sur l'iodure de méthyle pur et sec.

C'est un liquide incolore, très-mobile, très-réfringent, qui bout au-dessous de 100 degrés et s'enflamme vivement au contact de l'air.

L'eau le décompose à la manière du zinc-éthyle en donnant naissance à de l'oxyde de zinc et à du gaz des marais.

Il produit avec les corps composés des doubles décompositions analogues à celle que fournit le zinc-éthyle.

La composition du zinc-méthyle est représentée par la formule

$$Zn^2 \left\{ \begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix} \right\} = 4 \text{ vol. vap.}$$

NATRIÉTHYLE ET KALIÉTHYLE.

§ 1510. Le sodium n'exerce pas d'action sensible sur l'éther iodhydrique sec à des températures inférieures à 100 degrés. Ajoute-t-on de l'éther au mélange, une réaction se manifeste, mais il ne se forme pas trace de natriéthyle.

Lorsqu'on verse un excès de zinc-éthyle sur du sodium placé dans un tube rempli d'un gaz inerte qu'on ferme ensuite à la lampe, on voit le sodium disparaître graduellement en même temps qu'une proportion équivalente de zinc se précipite. Au bout de quelques jours la réaction étant terminée, le tube ne renferme plus que du zinc et un liquide incolore renfermant un excès de zinc-éthyle d'où se séparent peu à peu de belles tables rhomboïdales. La distillation du liquide dans un courant d'hydrogène permet d'enlever l'excès de zinc-éthyle, et l'on obtient finalement une masse cristalline fusible à 27 degrés.

Ce produit n'est point le *natriéthyle*, qu'on n'a pu se procurer jusqu'à présent à l'état de liberté, mais bien une combinaison définie de natriéthyle et de zinc-éthyle dont la composition est représentée par la formule

$$Na^2 \left\{ \begin{array}{l} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{array} \right\} + Zn^2 \left\{ \begin{array}{l} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{array} \right\}.$$

Ces cristaux absorbent rapidement l'acide carbonique en s'échauffant et donnant naissance à du propionate de soude.

Le potassium se comporte avec le zinc-éthyle de la même manière que le sodium, il n'y a de différence qu'en ce que l'action est plus énergique. On obtient des cristaux solubles dans l'excès de zinc-éthyle dont la composition est analogue à celle des précédents.

Ces composés s'enflamment au contact de l'air et brûlent avec une véritable explosion en laissant un résidu fortement alcalin. L'eau les décompose avec une extrême violence en donnant naissance à des gaz, en même temps qu'on observe la formation d'hydrate d'oxyde de zinc et d'hydrates alcalins.

ÉTHYLURE ET MÉTHYLURE DE MAGNÉSIUM.

§ 1511. Le magnésium comme le zinc, auquel il ressembie sous tant de rapports, ne paraissant susceptible d'engendrer qu'un seul groupement de la forme

$$MgX,$$

ne devait évidemment former par son union avec le méthyle et l'éthyle qu'une seule combinaison. L'expérience vient confirmer entièrement ces prévisions.

Met-on de la limaille de magnésium en présence des iodures d'éthyle ou de méthyle, une réaction assez vive se manifeste, le mélange s'échauffe assez fortement, et si, lorsque après l'avoir maîtrisé complétement à l'aide d'affusions d'eau froide, on l'enferme dans des tubes qu'on scelle à la lampe en le maintenant pendant plusieurs heures entre 120 et 130 degrés, on obtient finalement une masse blanche qui se résout par la distillation en plusieurs produits. En effectuant cette opération dans une atmosphère d'hydrogène, on recueille dans le récipient un mélange d'iodure d'éthyle ou de méthyle et d'un liquide très-volatil doué d'une odeur alliacée, qui s'enflamme à l'air et décompose avec violence l'eau sur laquelle on le projette, le résidu de la cornue consiste en iodure de magnésium. Une nouvelle rectification opérée sur le produit brut permet de séparer le liquide inflammable des iodures de méthyle ou d'éthyle inaltérés.

L'analyse de ces produits, leur manière d'agir à l'égard de l'oxygène libre et de l'eau, les analogies si manifestes qu'ils présentent avec le zinc-méthyle et le zinc-éthyle conduisent à les représenter par les formules

$$Mg(C^2H^3) \quad \text{et} \quad Mg(C^4H^5).$$

Ou mieux peut-être, en nous appuyant sur les analogies que nous venons de signaler, par

$$Mg^2\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\} = 4 \text{ vol.} \quad \text{et} \quad Mg^2\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\} = 4 \text{ vol.}$$

Dans l'action réciproque du magnésium et des iodures d'éthyle et de méthyle, on observe la production d'une quantité considé-

rable de gaz qui dans le cas de la combinaison éthylique consistent en

$$C^8H^{10}, \quad C^4H^4 \quad \text{et} \quad C^4H^6.$$

Avec l'odure de méthyle on obtient les produits

$$C^4H^6 \quad \text{et} \quad C^2H^4.$$

L'action du magnésium sur les iodures d'éthyle et de méthyle est donc entièrement comparable, ainsi que vous pouvez vous en convaincre, à celle que le zinc exerce sur ces composés.

ÉTHYLURE ET MÉTHYLURE D'ALUMINIUM.

§ 1512. L'aluminium n'exerce à froid aucune action sur l'iodure d'éthyle ; à 100 degrés, l'attaque est très-manifeste ; en maintenant le mélange pendant vingt-quatre heures à 130 degrés dans des tubes scellés à la lampe, la réaction est complète. Si l'iodure éthylique a été employé en léger excès, le métal disparaît complétement et l'on trouve dans les tubes un liquide brunâtre, épais, qui répand à l'air d'abondantes fumées. En distillant le contenu des tubes dans un appareil rempli d'hydrogène, on recueille dans le récipient un liquide d'une couleur légèrement ambrée dont l'odeur pénétrante et désagréable rappelle celle de la térébenthine altérée. Ce liquide fume fortement à l'air et s'enflamme lorsqu'on le projette dans une atmosphère d'oxygène ou de chlore en dégageant des vapeurs violettes. Il décompose l'eau d'une manière subite avec une véritable explosion en produisant de l'alumine et de l'acide iodhydrique, il se dégage en même temps un gaz inflammable qui brûle avec une flamme d'un bleu pâle.

Ce composé, qui bout vers 350 degrés, renferme tout à la fois de l'aluminium et de l'iode, ainsi que du carbone et de l'hydrogène dans les proportions qui constituent l'éthyle.

De nombreuses analyses de ce produit et la décomposition qu'il éprouve de la part de l'eau conduisent à la formule suivante :

$$C^{12}H^{15}Al^4I^3 = Al^2I^3, \ Al^2(C^4H^5)^3,$$

ce qui en ferait une combinaison d'un équivalent d'iodure d'aluminium avec l'éthylure correspondant.

Le zinc-éthyle l'attaque vivement en produisant un liquide plus

volatil, très-inflammable, ne contenant que des traces d'iode et qui paraît être l'*aluminéthyle*.

L'iodure de méthyle se comporte à l'égard de l'aluminium de la même manière que l'iodure d'éthyle. On obtient, comme précédemment, un liquide volatil à une haute température, brûlant à l'air et décomposant l'eau subitement en donnant naissance à de l'hydrure de méthyle (gaz des marais). La composition de ce produit, qui renferme tout à la fois de l'aluminium, de l'iode et les éléments du méthyle, peut être représentée par la formule

$$C^6H^9Al^4I^3 = Al^2I^3,\ Al^2(C^2H^3)^3.$$

§ 1513. Le glucinium attaque profondément l'iodure d'éthyle lorsqu'on le chauffe avec ce liquide dans des tubes scellés à la lampe. On obtient alors, comme avec le magnésium, un produit solide que la distillation sépare en iodure de glucinium et en un liquide volatil odorant, jouissant de la propriété de décomposer l'eau brusquement à la façon des substances précédentes, en dégageant un gaz inflammable. La manière dont ce liquide se comporte avec l'eau semble assez indiquer qu'il est d'une nature analogue à celle des composés fournis par le magnésium et l'aluminium. La trop faible quantité de glucinium dont j'ai pu disposer ne m'a pas permis d'établir sa constitution par l'analyse.

STANNURES D'ÉTHYLE ET DE MÉTHYLE.

§ 1514. L'étain métallique, sous la forme de feuilles minces, est attaqué rapidement par l'éther iodhydrique, lorsqu'on maintient ces corps, enfermés dans des tubes scellés à la lampe, pendant plusieurs heures à une température de 140 à 150 degrés. La réaction s'accomplit même au bain d'eau bouillante, mais dans ce cas elle exige un temps beaucoup plus considérable. Elle s'effectue pareillement à la température ordinaire, ainsi que l'a reconnu M. Franckland, à la condition de faire intervenir la radiation solaire.

Si l'on a soin d'employer 2 parties à $2\frac{1}{2}$ parties en poids d'iodure d'éthyle pour 1 partie d'étain, le métal disparaît complétement, et si de plus les matières sont pures et bien sèches, les tubes renferment une masse solide, blanche, formée de longues aiguilles entre-croisées qui sont souillées par une petite quantité

d'une huile jaune ou brunâtre qui les colore. Lorsqu'on brise la pointe des tubes, il ne se dégage le plus ordinairement aucune trace de gaz. On purifie facilement les cristaux en les faisant égoutter, les comprimant entre des doubles de papier buvard, les dissolvant dans l'alcool et abandonnant la liqueur à l'évaporation spontanée. On obtient finalement, après une ou deux cristallisations, de beaux prismes incolores doués de beaucoup d'éclat et complétement dépourvus d'odeur. Quant à l'huile qui souille les cristaux et dont l'odeur piquante, insupportable, rappelle celle du raifort et de la moutarde, c'est un mélange d'iodure d'éthyle qui n'a pas pris part à la réaction et d'un iodure d'un composé ternaire renfermant du carbone, de l'hydrogène et de l'étain. Dans quelques circonstances, on rencontre en outre dans les tubes une petite quantité d'une poudre rouge cristalline qui n'est autre que de l'iodure d'étain.

Les cristaux prismatiques, amenés à l'état de pureté par la méthode que nous avons précédemment indiquée, fondent à 42 degrés en un liquide incolore et très-limpide qui bout régulièrement entre 245 et 246 degrés, et distille sans éprouver d'altération.

L'alcool les dissout en forte proportion, surtout à chaud.

L'éther les dissout facilement, même à froid.

Peu solubles dans l'eau froide, ils se dissolvent en proportion notable dans ce liquide à la température de l'ébullition.

L'esprit-de-bois rectifié les dissout à la manière de l'alcool.

Une dissolution alcoolique de ces cristaux est immédiatement décomposée par les sulfate, azotate, acétate, butyrate d'argent, etc., avec formation d'iodure d'argent insoluble et de sels correspondants qui cristallisent avec facilité par l'évaporation de la dissolution alcoolique.

L'analyse de ces cristaux conduit à la formule

$$SnC^4H^5I.$$

La manière dont ce produit se comporte avec les réactifs, conduit à le considérer comme l'iodure d'un composé ternaire formé d'une molécule d'étain et d'une molécule d'éthyle ou comme correspondant au groupement

$$SnX^2.$$

qui représente la limite de saturation des combinaisons de l'étain.

Leur formation bien simple s'explique facilement au moyen de l'équation

$$Sn + C^4H^5I = Sn, C^4H^5I.$$

En considérant le groupement

$$SnC^4H^5$$

comme un radical, le composé précédent deviendrait un iodure entièrement comparable aux iodures métalliques, le radical pouvant d'ailleurs être séparé de la combinaison par l'intervention de métaux plus électro-positifs que l'étain.

Les alcalis caustiques, potasse, soude, ammoniaque, font naître dans la dissolution du composé précédent un précipité blanc, floconneux, amorphe, insoluble dans un excès de ces réactifs. Ce produit, qui ne diffère de l'iodure que nous venons de décrire qu'en ce que la molécule d'iode s'y trouve remplacée par 1 molécule d'oxygène, serait alors l'oxyde de ce radical que nous désignerons sous le nom de *stannéthyle*, et dont, par suite, nous représenterons la composition par la formule

$$Sn, C^4H^5O.$$

Ce composé s'unit directement aux acides, sature les plus énergiques et forme des sels qui, toutes les fois qu'ils sont solubles, cristallisent avec la plus grande facilité. Leur composition est exprimée par la formule générale

$$A, Sn, C^4H^5O.$$

Les hydracides se comportent avec lui comme avec les oxydes métalliques, l'hydrogène s'emparant de son oxygène pour former de l'eau, tandis que le radical de l'hydracide se porte sur le groupement stannéthyle pour former une combinaison définie

$$SnC^4H^5O + RH = HO + SnC^4H^5R.$$

On obtient de cette manière le chlorure et le bromure de stannéthyle :

$$SnC^4H^5Cl,$$
$$SnC^4H^5Br,$$

composés qui cristallisent en magnifiques prismes incolores isomorphes avec l'iodure.

Ces composés prennent également naissance dans l'action des chlorures et bromures de phosphore sur l'oxyde de stannéthyle.

§ 1515. L'huile à odeur de moutarde qui ne se forme qu'en quantités à peine appréciables, lorsqu'on fait usage d'étain pur, peut s'obtenir en proportions considérables, si l'on vient à lui substituer des alliages renfermant de 8 à 12 pour 100 de sodium, en ayant soin de faire intervenir en outre un excès d'éther iodhydrique. L'alliage ne renferme-t-il que de 4 à 5 pour 100 du métal alcalin, on voit se former simultanément l'iodure solide et cristallisable, ainsi que le composé liquide fortement odorant. Avec des alliages à 10 et 12 pour 100, ce dernier se forme presque exclusivement.

La formation de ce produit, auquel l'analyse assigne la formule

$$Sn^2(C^4H^5)^3I,$$

peut s'expliquer au moyen de l'équation

$$Sn^2Na^2 + 3(C^4H^5I) = Sn^2(C^4H^5)^3I + 2NaI.$$

Ce composé liquide serait alors, comme le précédent, l'iodure d'un nouveau radical que nous désignerons sous le nom de *sesquistannéthyle*.

Une dissolution étendue de potasse ou de soude ne fait naître aucun précipité dans la dissolution de ce produit; l'introduit-on dans un vase distillatoire avec une lessive concentrée de potasse, ou mieux avec des fragments de potasse hydratée qu'on humecte légèrement, et chauffe-t-on le mélange, on voit se condenser dans le récipient, avec la vapeur aqueuse, une matière huileuse pesante qui, par le refroidissement, se concrète en une masse incolore formée de prismes entre-croisés.

Cette substance, qui cristallise facilement et dont l'odeur piquante rappelle, quoique à un moindre degré, celle de l'iodure huileux, n'est autre chose que l'hydrate d'un oxyde correspondant à cet iodure, dont la composition peut être exprimée par la formule

$$Sn^2(C^4H^5)^3O,\ HO.$$

Cet oxyde, qui verdit le sirop de violettes et ramène au bleu le

papier de tournesol à la manière des alcalis, sature les acides les plus forts et forme des sels, pour la plupart solubles, qui cristallisent facilement et fournissent des échantillons d'une grande beauté. Ces sels, qui sont généralement volatils et présentent, lorsqu'on les chauffe, une odeur analogue à celle de la base libre, sont représentés par la formule générale

$$A, Sn^2(C^4H^5)^3O.$$

Les hydracides se comportent à l'égard de l'oxyde de la même manière qu'avec les bases oxygénées, en donnant naissance à de l'eau et à des composés qui ne diffèrent de cet oxyde que par la substitution du radical de l'hydracide à l'oxygène :

$$Sn^2(C^4H^5)^3O + RH = HO + Sn^2(C^4H^5)^3R.$$

Le chlorure et le bromure sont liquides comme l'iodure, et présentent une odeur plus insupportable encore. Ils se concrètent, par un léger abaissement de température, en une multitude de prismes entre-croisés qui présentent beaucoup d'éclat.

En distillant l'iodure de sesquistannéthyle sur du cyanure d'argent, on obtient de beaux prismes flexibles qui s'écrasent sous le pilon à la manière du camphre, et qui ne sont autres que le cyanure de sesquistannéthyle

$$Sn^2(C^4H^5)^3, Cy.$$

§ 1516. Si l'on fait agir de l'iodure d'éthyle sur des alliages d'étain et de sodium très-chargés de métal alcalin, et si l'on a soin surtout d'employer l'alliage en excès, une réaction des plus vives se manifeste, et dans ce cas, au lieu d'avoir des combinaisons du métal avec l'éthyle et l'iode, on n'obtient que des éthylures.

Dans l'action réciproque de ces corps, on obtient trois composés distincts, savoir :

1°. Un liquide épais décomposable par la chaleur

$$Sn(C^4H^5),$$

c'est le *stannéthyle ;*

2°. Un liquide volatil très-mobile, bouillant entre 240 et 250 degrés

$$Sn^2(C^4H^5)^3,$$

que je désignerai sous le nom de *sesquistannéthyle ;*

3°. Enfin un liquide très-mobile, très-volatil, bouillant entre 175 et 180 degrés, qui ne se forme qu'en très-petite quantité,

$$Sn(C^4H^5)^2,$$

c'est le *distannéthyle* que MM. Buckton et Franckland ont obtenu, chacun de leur côté, dans l'action réciproque du zinc-éthyle et de l'iodure de stannéthyle

$$Sn(C^4H^5)I + ZnC^4H^5 = Sn(C^4H^5)^2 + ZnI.$$

Fait-on agir l'iode sur le liquide visqueux, on reproduit l'iodure cristallisé; l'action de ce même corps sur le sesquistannéthyle à froid donne immédiatement naissance à la formation de l'iodure huileux à odeur de moutarde. Quant au distannéthyle, il ne produit rien à froid par son contact avec l'iode, ainsi qu'on pouvait s'y attendre; chauffe-t-on, au contraire, une réaction vive se manifeste et se traduit aussitôt par la décoloration du liquide, de l'éthyle se trouve éliminé sous forme d'iodure, de l'iode s'y substitue en proportions équivalentes, et suivant que la quantité d'iode est plus ou moins considérable et le contact prolongé pendant un temps plus ou moins long, on peut obtenir à volonté soit l'iodure huileux, soit l'iodure cristallisé, soit finalement de l'iodure d'étain.

§ 1517. Tandis que le stannéthyle et le sesquistannéthyle, susceptibles de s'unir directement à l'oxygène, au chlore, à l'iode pour former des composés qui rentrent dans le groupement

$$SnX^2,$$

et d'être éliminés de leurs combinaisons sous l'influence d'affinités prépondérantes, simulent les propriétés des corps simples et se comportent comme de véritables radicaux, le distannéthyle, qui représente la limite de saturation, est, comme on voit, incapable de former des combinaisons, et ne peut qu'échanger une portion de ses éléments pour s'en assimiler d'autres en proportion équivalente, tout en conservant l'intégrité de son groupement.

On peut facilement repasser de la série du sesquistannéthyle à celle du stannéthyle, et réciproquement, à l'aide de réactions qui présentent la plus grande facilité dans leur exécution. C'est ainsi que par l'action de l'iode sur l'iodure de sesquistannéthyle

on reproduit de l'iodure de stannéthyle avec formation d'éther iodhydrique

$$Sn^2(C^4H^5)^3I + 2I = C^4H^5I + 2SnC^4H^5I,$$

tandis qu'en distillant l'oxyde de stannéthyle avec de la potasse caustique, on obtient de l'oxyde de sesquistannéthyle, avec séparation d'une partie de l'étain sous forme d'acide stannique,

$$3(SnC^4H^5O) + KO = SnO^2KO + Sn^2(C^4H^5)^3O.$$

§ **1518.** Si l'on remplace l'éther iodhydrique par l'iodure de méthyle, on obtient une série de produits analogues à ceux dont nous venons d'esquisser l'histoire. Emploie-t-on de l'étain pur, on voit se former en proportions considérables un iodure solide, cristallisant en magnifiques prismes jaunes de soufre, fondant à 30 degrés en un liquide limpide qui bout régulièrement à la température de 228 degrés, et dont la composition est représentée par la formule

$$SnC^2H^3I.$$

Outre cet iodure cristallisable, il se forme, mais en proportion beaucoup plus faible, un iodure liquide un peu plus volatil que son homologue éthylé, doué d'une odeur insupportable et dont la composition, analogue à celle de l'iodure de sesquistannéthyle, est représentée par la formule

$$Sn^2(C^2H^3)^3I:$$

c'est l'iodure de sesquistanméthyle.

Remplace-t-on l'étain pur par un alliage de ce métal avec le sodium, en ayant soin d'employer l'iodure de méthyle en excès, on observe précisément l'inverse comme dans le cas de l'iodure éthylique, c'est-à-dire que, tandis qu'on obtient l'iodure liquide en proportions considérables, on ne voit plus apparaître que de petites quantités de l'iodure solide.

La dissolution de l'iodure solide est-elle traitée par des liqueurs alcalines, il se sépare un précipité blanc, floconneux, insoluble dans un excès de réactif, et dont la composition, représentée par la formule

$$Sn(C^2H^3)O,$$

nous apprend que c'est l'oxyde de sesquistanméthyle, tandis que l'iodure huileux, distillé sur des fragments de potasse caustique, laisse dégager des vapeurs irritantes qui se condensent dans le récipient sous la forme d'une huile pesante qui ne tarde pas à se concréter en beaux prismes. Ce produit, dont la composition est représentée par la formule

$$Sn^2(C^2H^3)^3O,$$

n'est autre que l'oxyde de sesquistanméthyle hydraté qui présente l'isomorphisme le plus parfait avec la combinaison éthylée correspondante.

Les oxydes de stanméthyle et de sesquistanméthyle saturent les acides les plus énergiques, et forment des composés qui cristallisent pour la plupart, jouissent des propriétés analogues aux combinaisons éthylées et sont entièrement isomorphes avec elles.

Les hydracides se comportent de même et forment des produits tout semblables.

§ 1519. Les expériences dont je viens de rapporter un résumé succinct établissent bien nettement que, dans l'action réciproque de l'iodure d'éthyle et de l'étain, il se forme des composés très-variés qui tous appartiennent au groupement

$$SnX^2.$$

Il était important de déterminer la constitution mécanique de ces produits et de fixer leur véritable formule.

Parmi les composés de l'étain qui appartiennent au groupement précédent, nous citerons le bichlorure

$$SnCl^2.$$

Or la détermination de la densité de vapeur de ce produit, exécutée par M. Dumas, démontrant que cette formule représente 2 volumes, il conviendrait de la doubler pour la mettre en harmonie avec celle des composés les mieux définis. Il en serait de même de son analogue

$$SnE^2$$

qui, suivant les expériences de M. Franckland, correspondrait pareillement à 2 volumes de vapeur.

Les chlorures de stannéthyle et de sesquistannéthyle étant sus-

ceptibles d'être distillés sans éprouver d'altération, à la manière du bichlorure d'étain, il devenait dès lors intéressant de déterminer la densité de ces produits sous forme gazeuse. Or l'expérience nous apprend que, tandis que la formule

$$SnC^4H^5Cl$$

correspond à 2 volumes, celle qui représente le chlorure de sesquistannéthyle,

$$Sn^2(C^4H^5)^3Cl,$$

correspond à 4 volumes : *constitution* qui serait bien différente, quoique se rapportant au même groupement.

La détermination de la densité des chlorures de stanméthyle et de sesquistanméthyle sous forme gazeuse conduit à des conclusions identiques à celles que nous ont fournies les chlorures de stannéthyle et de sesquistannéthyle. C'est ainsi que

SnC^2H^3Cl représente 2 vol. de vapeur,

tandis que

$Sn^2(C^2H^3)^3Cl$ représente 4 vol. de vapeur.

§ 1520. Or si l'on considère que la molécule de tous les corps volatils, dont l'équivalent peut être établi rigoureusement à l'aide des méthodes chimiques, correspond toujours à 4 volumes de vapeur, il conviendra de doubler toutes les formules des composés du stannéthyle et du sesquistannéthyle. On devra, par suite, formuler ces différents composés de la manière suivante :

Sn^2E^4	= 4 vol. vap.,	tétrastannéthyle,
Sn^2E^3Cl =	»	chlorure de tristannéthyle,
$Sn^2E^3Cl^2$ =	»	chlorure de distannéthyle,
$Sn^2E\,Cl^3$ =	»	»
Sn^2Cl^4 =	»	tétrachlorure d'étain,

ces divers composés appartenant tous au même type.

Or la filiation que nous indiquons ici n'est pas un pur jeu d'imagination, et la façon dont l'iode se comporte à l'égard du composé

$$Sn^2E^4 = 4 \text{ vol. vap.}$$

le démontre de la manière la plus évidente. En effet, ce produit est-il en excès relativement à l'iode, évite-t-on une trop grande

élévation de température, 1 équivalent d'éthyle est éliminé sous forme d'iodure, tandis qu'on voit apparaître en même temps cette huile dont l'odeur rappelle celle de la moutarde, et que nous avons désignée sous le nom d'*iodure de sesquistannéthyle;* double-t-on la proportion d'iode et favorise-t-on la réaction à l'aide de la chaleur au lieu de chercher à la modérer par des affusions d'eau froide, il y a séparation d'une seconde molécule d'éthyle à l'état d'iodure, et formation de la belle matière cristallisée à laquelle nous avons donné le nom d'*iodure de stannéthyle.* Fait-on agir enfin un excès d'iode, tout l'éthyle se sépare à l'état d'iodure, et l'on obtient finalement de l'iodure rouge d'étain. Tel est le résultat qu'on obtient en chauffant en vases clos un excès d'iode soit avec le tétrastannéthyle, soit avec les iodures de sesquistannéthyle et de stannéthyle. Du tétrastannéthyle on repasse de la sorte à l'iodure correspondant par de simples phénomènes de substitution.

L'action des acides sur le tétrastannéthyle amène à des conclusions toutes semblables. En effet, introduit-on dans un tube un mélange d'acide chlorhydrique et de tétrastannéthyle, on n'observe aucune réaction, et même, après un contact de quelques heures à la température ordinaire, on peut retirer du mélange les deux substances parfaitement intactes. Ces corps sont-ils placés dans un tube qu'on ferme à la lampe, puis chauffés, le tétrastannéthyle éprouve une modification d'autant plus profonde, que le contact a été plus prolongé. Dans les premiers moments, on obtient une huile irritante qui n'est autre que le chlorure de sesquistannéthyle; celle-ci fait place ensuite à des cristaux incolores que l'analyse m'a fait reconnaître pour du chlorure de stannéthyle, et par un contact beaucoup plus long on n'obtiendrait finalement que du chlorure d'étain.

Dans ces différentes phases, il se développe un gaz qui n'est autre que de l'hydrure d'éthyle; ces réactions fort simples, et qui concordent du reste parfaitement avec les précédentes, peuvent s'exprimer au moyen des équations suivantes:

$$Sn^2(C^4H^5)^4 + HCl = Sn^2(C^4H^5)^3Cl + C^4H^5H,$$
$$Sn^2(C^4H^5)^4 + 2\,HCl = Sn^2(C^4H^5)^2Cl^2 + 2\,C^4H^5H,$$
$$Sn^2(C^4H^5)^4 + 4\,HCl = Sn^2Cl^4 + 4\,C^4H^5H.$$

Enfin la manière dont les iodures de sesquistannéthyle et de

stannéthyle se comportent avec le zinc-éthyle, me semblent devoir complétement confirmer cette hypothèse.

On sait, par les travaux si nets de MM. Franckland et Buckton, qu'en faisant agir l'iodure de stannéthyle sur le zinc éthyle, on obtient de l'iodure de zinc et du distannéthyle, et c'est précisément cette réaction qui les a conduits à la découverte de ce composé. De même, en faisant agir sur le zinc-méthyle l'iodure de stanméthyle, on engendre le distanméthyle. En effet, on a

$$Sn(C^4H^5)I + ZnC^4H^5 = ZnI + Sn(C^4H^5)^2,$$
$$Sn(C^2H^3)I + ZnC^2H^3 = ZnI + Sn(C^2H^3)^2.$$

On aurait pareillement, suivant ces chimistes,

$$SnC^4H^5I + ZnC^2H^3 = ZnI + Sn(C^2H^3)(C^4H^5).$$

Or je me suis assuré qu'en mettant en présence le zinc-éthyle et l'iodure de sesquistanméthyle, il se manifestait une vive réaction accompagnée de la formation d'un produit éthéré parfaitement analogue au distannéthyle dont la composition est exprimée par la formule

$$Sn^2(C^2H^3)^3(C^4H^5) = 4 \text{ vol.},$$

ce qui explique nécessairement le groupement

$$Sn^2X^4$$

comme point de départ de ces différents produits, qu'on peut considérer comme en dérivant par des substitutions partielles ou par une substitution complète.

§ 1521. L'étain, dans son contact avec les iodures d'éthyle et de méthyle, engendre, comme on voit, une série de produits qui tous se rapportent au groupement précédent. Tant que le nombre de molécules de méthyle ou d'éthyle qui s'accouplent à l'étain ne s'élève pas à 4, c'est-à-dire tant que la saturation n'est pas satisfaite, les composés ainsi formés peuvent s'assimiler 1 ou 2 molécules d'oxygène, de chlore, fonctionnant à la manière de *véritables* radicaux. Cette limite est-elle atteinte, le produit obtenu présente à l'égard de la combinaison la neutralité la plus absolue. Ces résultats établissent, je crois, assez nettement qu'un composé jouera toujours le rôle d'un radical, toutes les fois qu'é-

tant au-dessous de la limite de saturation il sera doué d'une stabilité telle, que l'équilibre de son groupement ne soit rompu ni par l'affinité des corps simples avec lesquels on le met en contact pour les éléments qui entrent dans sa constitution, ni sous l'influence des forces qu'on fait intervenir pour le séparer des combinaisons dans lesquelles il est engagé.

Les iodures de distannéthyle et de tristannéthyle, de distanméthyle et de tristanméthyle s'unissent à l'ammoniaque, à la manière du biiodure d'étain, en donnant naissance à des composés très-nettement cristallisés; ceux qui résultent de l'union des iodures de tristannéthyle et tristanméthyle affectent la forme de prismes qui acquièrent un assez grand volume quand on remplace le gaz alcalin sec par une dissolution alcoolique. L'aniline, la toluidine, la cumidine, etc., donnent des résultats semblables; on obtient, comme avec l'ammoniaque, de très-beaux produits.

ÉTHYLURES ET MÉTHYLURES DE PLOMB.

§ 1522. Le plomb, de même que l'étain, forme avec l'éthyle et le méthyle des composés nettement définis :

Le *plombodiéthyle*

$$Pb(C^4H^5)^2$$

peut s'obtenir soit en faisant agir de l'iodure d'éthyle sur des alliages de plomb et de sodium, riches en métal alcalin, ainsi que l'a reconnu M. Lœwig, soit par l'action réciproque du chlorure de plomb et du zinc-éthyle, méthode beaucoup plus simple qu'ont employée MM. Franckland et Buckton. On n'obtient pas dans ce cas d'éthylure de plomb correspondant au protoxyde, il y a séparation de la moitié du métal et production d'un composé qui correspond à l'oxyde puce.

La réaction s'explique facilement au moyen de l'équation

$$2PbCl + 2(C^4H^5Zn) = 2ZnCl + Pb(C^4H^5)^2.$$

Le plombodiéthyle représentant la limite de saturation des composés que forme le plomb, on ne sera nullement étonné d'apprendre que ce produit, à la manière du tétrastannéthyle, est incapable de s'unir à l'oxygène, au chlore, à l'iode, etc.

Chauffe-t-on ce liquide avec une dissolution concentrée de gaz

chlorhydrique, un gaz inflammable se dégage, et par le refroidissement on voit se déposer de belles aiguilles satinées, dont la composition est représentée par la formule

$$Pb^2(C^4H^5)^3Cl.$$

La réaction qui donne naissance à ce produit peut s'exprimer au moyen de l'équation

$$2[Pb(C^4H^5)^2] + HCl = C^4H^5H + Pb^2(C^4H^5)^3Cl.$$

L'iode donne avec le plombodiéthyle un produit analogue représenté par la formule

$$Pb^2(C^4H^5)^3I.$$

Il se sépare en même temps de l'iodure d'éthyle.

Enfin, lorsqu'on fait agir un excès d'iode, on obtient de l'iodure d'éthyle et de l'iodure de plomb.

Je me suis assuré de mon côté qu'en remplaçant le zinc-éthyle par le zinc-méthyle on obtenait le *plombodiméthyle*, qui se forme pareillement en faisant agir l'iodure de méthyle sur un alliage formé de 5 parties de plomb pour 1 de sodium; mais la première méthode est de beaucoup préférable.

On obtient de la sorte un liquide incolore et très-mobile dont l'odeur forte et toute spéciale a quelque chose qui rappelle le camphre et le moisi. Incapable de s'unir soit à l'oxygène, soit au chlore ou à l'iode, ce composé se dédouble à la manière de son homologue éthylé. Des résultats semblables s'observent lorsqu'on fait agir les acides chlorhydrique ou sulfurique,

$$2[Pb(C^2H^3)^2] + HCl = C^2H^3H + Pb^2(C^2H^3)^3Cl.$$

ÉTHYLURES ET MÉTHYLURES DE MERCURE.

§ 1523. Le mercure forme avec le méthyle et l'éthyle des composés correspondant aux deux chlorures, et dont, par conséquent, la composition est représentée par les formules

$Hg^2(C^2H^3)$, mercurosométhyle, $Hg^2(C^4H^5)$, mercuroséthyle,
$Hg^2(C^2H^3)^2$, mercuriméthyle, $Hg^2(C^4H^5)$, mercuréthyle.

Le premier terme de chacune de ces séries joue seul le rôle de radical; quant au mercuriméthyle et au mercuréthyle, ils per-

dent, sous l'influence du chlore, du brome ou de l'iode, la moitié de leur méthyle ou de leur éthyle, qui se dégagent sous forme de chlorure, de bromure ou d'iodure très-volatils, et l'on obtient pour résidus des composés du mercurosométhyle ou du mercuroséthyle qui appartiennent au type

$$Hg^2X^2,$$

limite de saturation pour les combinaisons mercurielles.

§ 1524. Lorsqu'on abandonne à la température ordinaire, dans un vase clos, un mélange d'iodure d'éthyle et de mercure métallique sous l'influence de la lumière diffuse, on voit se former des cristaux dont la proportion augmente progressivement, si bien qu'au bout d'un certain temps tout le liquide se prend en masse.

Ces cristaux se dissolvent dans l'alcool et l'éther bouillants, et s'en séparent, par le refroidissement, en lames minces très-éclatantes. Ils se subliment vers 100 degrés, mais exigent pour fondre une température un peu plus élevée.

L'analyse de ces cristaux, dont on doit la découverte à M. Strecker, démontre qu'ils renferment tout à la fois du mercure, de l'éthyle et de l'iode; leur composition est représentée par la formule

$$Hg^2, C^4H^5, I.$$

Ce corps est donc l'iodure d'un radical

$$Hg^2C^4H^5,$$

correspondant à l'oxydule de mercure. En traitant une dissolution alcoolique de cet iodure par du sulfate, de l'azotate, de l'oxalate, de l'acétate d'argent, on obtient une série de composés résultant de l'union des acides sulfurique, azotique, etc., avec une base particulière, dont la composition, analogue à celle de l'iodure, est représentée par la formule

$$Hg^2C^4H^5, O.$$

Le chlore, le brome et le cyanogène peuvent se substituer parfaitement à l'iode de l'iodure, et l'on obtient alors les composés

$$Hg^2C^4H^5, Cl,$$
$$Hg^2C^4H^5, Br,$$
$$Hg^2C^4H^5, Cy.$$

Le *chlorure de mercuroséthyle* se présente sous la forme de paillettes qui possèdent un éclat argentin. L'eau ne le dissout point. Peu soluble dans l'alcool froid, il se dissout en abondance dans ce liquide à la température de l'ébullition, et s'en sépare en cristaux très-brillants, par un refroidissement gradué.

Chauffé au bain-marie, il fond en une huile limpide, et se volatilise sans laisser de résidu. Exposé au contact de l'air, à la température ordinaire, il émet déjà des vapeurs, et finit par disparaître complétement.

Le *bromure de mercuroséthyle* présente la plus grande ressemblance avec le composé précédent.

Une dissolution aqueuse d'ammoniaque dissout le chlorure, le bromure et l'iodure de mercuréthyle, sans en opérer la décomposition. Agite-t-on une dissolution alcoolique bouillante du chlorure avec de l'oxyde d'argent récemment précipité, filtre-t-on le mélange et l'abandonne-t-on à l'évaporation dans le vide, on obtient une huile incolore, soluble dans l'eau et l'alcool, et douée de propriétés alcalines qui peuvent rivaliser avec celles de la potasse. Ce produit n'est autre chose que l'oxyde de mercuroséthyle hydraté

$$Hg^2C^4H^5O,\ HO.$$

§ 1525. On peut, à l'aide des combinaisons du mercuroséthyle, obtenir le mercuréthyle avec facilité; il suffit de faire agir sur le zinc-éthyle, le chlorure ou l'iodure de mercuréthyle, le zinc se sépare à l'état de chlorure ou d'iodure, et l'on obtient le mercuréthyle libre.

Cette réaction s'explique au moyen de l'équation

$$\underbrace{Hg^2C^4H^5,\ Cl}_{\text{Chlorure de mercuroséthyle.}} + ZnC^4H^5 = ZnCl + \underbrace{Hg^2(C^4H^5)^2}_{\text{Mercuréthyle.}}.$$

En remplaçant le chlorure de mercuroséthyle par le composé correspondant de la série du méthyle, on obtient une combinaison mixte renfermant à la fois de l'éthyle et du méthyle

$$\underbrace{Hg^2C^2H^3Cl}_{\text{Chlorure de mercurosométhyle.}} + ZnC^4H^5 = ZnCl + \underbrace{Hg^2(C^2H^3)\ (C^4H^5)}_{\text{Mercurométhyléthyle.}}.$$

Enfin, par l'action réciproque du *chlorure de mercurosométhyle* et du zinc-méthyle, on obtient le *mercurométhyle*

$$Hg^2(C^2H^3)^2.$$

Ces composés, comme on pouvait le prévoir, sont incapables de s'unir à l'oxygène, au chlore, à l'iode, etc. Fait-on réagir de l'iode sur ces produits, de l'éthyle ou du méthyle s'éliminent à l'état d'iodure, et l'on obtient des produits du même type, qui correspondent au groupement

$$Hg^2X^2,$$

terme de saturation pour les combinaisons du mercure.

Le mercure forme avec le méthyle, l'amyle et l'allyle, des combinaisons correspondantes, douées de propriétés analogues et représentées par des formules parallèles, dont il serait entièrement superflu de vous entretenir.

ARSÉNIURES D'ÉTHYLE ET DE MÉTHYLE.

§ 1526. L'arsenic forme avec l'éthyle et le méthyle plusieurs combinaisons définies qui présentent le plus grand intérêt.

Le plus anciennement connu de ces composés qu'on rencontre dans la liqueur de Cadet, et dont on doit une connaissance complète au travail classique de M. Bunsen, fut pendant longtemps désigné sous le nom de cacodyle, faute de pouvoir déterminer à cette époque sa véritable constitution. Lorsque les travaux si remarquables de MM. Zinin, Wurtz et Hofmann nous eurent appris que l'azote pouvait former avec les radicaux alcooliques des composés basiques entièrement comparables à l'ammoniaque, dont on pouvait les faire dériver, ainsi que je vous l'ai fait voir au chapitre soixante-deuxième, on supposa fort raisonnablement qu'on pourrait obtenir avec l'arsenic et le phosphore des composés entièrement comparables. Faisant donc agir l'iodure de méthyle sur un arséniure alcalin, j'ai démontré, conjointement avec M. Riche, qu'on donnait naissance à trois composés distincts, au nombre desquels figure le cacodyle de M. Bunsen qu'on doit considérer dès lors comme un arséniure de méthyle ; c'est ainsi qu'on a

$As(C^2H^3)^2$, arsendiméthyle (cacodyle),

$As(C^2H^3)^3$, arsentriméthyle correspondant à l'hydrogène arsénié,

$As(C^2H^3)^4I$, iodure d'un radical analogue à l'iodure de tétraméthylammonium.

Je me propose ici de vous décrire très-sommairement ces différents composés, dont les deux premiers jouent le rôle de radicaux, ceux-ci pouvant fixer 3 ou 2 équivalents de divers corps simples pour rentrer dans le groupement

$$AsX^5,$$

limite de saturation des combinaisons de l'arsenic.

Comme c'est au moyen de l'arsendiméthyle ou cacodyle qu'on peut se procurer avec le plus de facilité ces divers composés, je commencerai l'étude de ces corps intéressants par la description de son mode de préparation et de ses principales propriétés.

§ 1527. Le cacodyle se prépare au moyen de la liqueur de Cadet, substance dont on peut se procurer facilement des quantités assez considérables, mais à la préparation de laquelle il faut apporter les plus grandes précautions, en raison de son odeur repoussante et de ses propriétés toxiques. A cet effet on introduit dans une cornue de verre lutée qu'on chauffe au bain de sable, un mélange à parties égales d'acide arsénieux et d'acétate de potasse soigneusement desséché. On élève graduellement la température du mélange jusqu'à ce que le fond de la cornue commence à rougir. Le récipient, qu'on a soin de refroidir par des affusions d'eau glacée, renferme deux couches, une huile brune pesante arsenicale que surnage une liqueur aqueuse dans laquelle on rencontre de l'acétone, de l'acide acétique et du cacodyle ; il se dégage en outre beaucoup de gaz doués d'une odeur fétide.

Un mélange de 100 parties d'acide arsénieux et de 100 parties d'acétate de potasse donne, si l'on a soin de bien refroidir le récipient, de 25 à 30 parties de cacodyle brut.

Comme ce corps est très-inflammable et présente un maniement dangereux, il faut le décanter dans un vase rempli d'acide carbonique et le laver avec de l'eau bouillie. On le fait ensuite digérer sur de la potasse caustique en fragments, puis on le distille sur cette substance. On obtient de cette façon du cacodyle mêlé

d'une petite quantité d'oxyde. Ce mélange, dissous dans l'alcool, étant additionné d'une solution alcoolique de sublimé corrosif donne un précipité cristallin de chloromercurate de cacodyle, qu'une distillation avec de l'acide chlorhydrique change en chlorure de cacodyle. Ce dernier, distillé sur du zinc métallique, abandonne son chlore au métal, tandis que le cacodyle mis en liberté se dégage sous forme de vapeurs qu'on peut condenser dans un récipient refroidi.

Ainsi préparé, le cacodyle présente les propriétés suivantes : C'est un liquide incolore, inodore, légèrement visqueux, et doué d'une odeur forte et nauséabonde. Il bout vers 170 degrés. La densité de sa vapeur a été trouvée par expérience égale à 7,1. Il se solidifie à —6 et cristallise en prismes à base carrée.

Il est peu soluble dans l'eau. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement.

Une température de 400 degrés le décompose entièrement, de l'arsenic se dépose, et l'on obtient un mélange gazeux formé d'hydrure de méthyle et de gaz oléfiant.

C'est ce qu'exprime l'équation

$$2[Az(C^2H^8)^2] = 2Az + 2C^2H^4 + C^4H^4.$$

Lorsqu'on en projette quelques gouttes dans l'air, il s'enflamme en donnant naissance à des vapeurs d'acide arsénieux. Fait-on au contraire arriver l'air bulle à bulle dans le cacodyle, ou fait-on réagir sur ce corps, à l'abri de l'air, un oxyde susceptible d'abandonner facilement son oxygène, ce produit se change d'abord en oxyde de cacodyle et finit par se transformer en une masse solide et cristallisable, douée de propriétés acides, à laquelle on donne le nom d'*acide cacodylique*.

Le cacodyle se comporte de la même manière avec le soufre : on obtient d'abord du sulfure de cacodyle, et finalement un sulfacide auquel on donne le nom d'*acide sulfocacodylique*.

Le cacodyle s'unit directement au chlore, au brome, à l'iode, et forme des composés représentés par les formules

$$As(C^2H^3)^2, Cl,$$
$$As(C^2H^3)^2, Br,$$
$$As(C^2H^3)^2, I.$$

On obtient également un cyanure

$$As(C^2H^3)^2, Cy,$$

qui se présente sous la forme de magnifiques cristaux, doués de propriétés très-vénéneuses.

Tous ces composés correspondent au groupement

$$AsX^3,$$

auquel appartiennent l'acide arsénieux, le chlorure d'arsenic et l'hydrogène arsénié.

Ce même cacodyle peut également former avec un excès d'oxygène, de chlore, de brome et de soufre, les composés

$$As(C^2H^3)^2O^3,$$
$$As(C^2H^3)^2Cl^3,$$
$$As(C^2H^3)^2Br^3,$$
$$As(C^2H^3)^2S^3,$$

qui correspondent au groupement

$$AsX^5,$$

auquel appartient l'acide arsénique.

Ce dernier, beaucoup moins stable que le précédent, tend à y revenir sous d'assez faibles influences. Qu'on distille, par exemple, le trichlorure ou le tribromure de cacodyle, et l'on voit 1 équivalent de méthyle disparaître sous la forme de chlorure ou de bromure très-volatils, tandis qu'il distille des liquides

$$As(C^2H^3)Cl^2,$$
$$As(C^2H^3)Br^2,$$

qui ne sont autre chose que les bichlorure et bibromure d'un nouveau radical

$$As(C^2H^3),$$

l'*arsenmonométhyle* qu'on n'a pu jusqu'à présent isoler à l'état de pureté.

On obtient un résultat semblable en distillant un mélange de 1 équivalent de cacodyle et de 3 équivalents d'iode : de l'iodure de méthyle se dégage, et l'on recueille un produit qui cristallise en

beaux prismes jaune de soufre, qui n'est autre que le composé

$$As(C^2H^3)I^2.$$

De la série de l'arsendiméthyle on passe donc à celle de l'arsenmonométhyle avec la plus grande facilité.

§ 1528. En faisant agir de l'oxyde d'argent sur les composés précédents, on obtient, outre du chlorure, du bromure ou de l'iodure d'argent insolubles, soit

$$As(C^2H^3)O^2,$$

composé qui se rapporte au type

$$AsX^3,$$

correspondant à l'acide arsénieux, et comme lui corps limite qui peut jouer à la fois le rôle d'acide ou de base, soit

$$As(C^2H^3)O^4,$$

qui se rapporte au groupement

$$AsX^5,$$

composé qui correspond à l'acide arsénique. Ce dernier, qui peut s'unir soit à 2 équivalents d'eau, soit à 2 équivalents de base, et qui présente les caractères d'un acide bibasique, forme des sels cristallisables et très-nettement définis.

Le groupement

$$RX^5,$$

pour les combinaisons arsenicales, est, comme on sait, beaucoup moins stable que le groupement

$$RX^3.$$

L'acide arsénique se dédouble en effet, sous l'influence de la chaleur, en acide arsénieux, et l'on n'a pu, même en présence d'un excès de chlore, former un chlorure correspondant à l'acide arsénique. Les combinaisons du premier groupement tendront donc à repasser dans le second, sous des influences dissociantes plus ou moins énergiques.

De même que l'arsenmonométhyle peut s'unir à 4 équivalents d'oxygène pour former la combinaison à saturation qu'on désigne

sous le nom d'*acide arsenmonométhylique*, de même il peut former avec le chlore le tétrachlorure d'arsenmonométhyle

$$As(C^2H^3)Cl^4.$$

Ce composé, qui se présente sous la forme de beaux cristaux, se dédouble lorsqu'on l'échauffe à peine au-dessus de la température ambiante; on obtient alors du chlorure de méthyle et du chlorure d'arsenic; c'est ce qu'exprime l'équation

$$As(C^2H^3)Cl^4 = C^2H^3Cl + AsCl^3.$$

Des composés de l'arsenmonométhyle on repasse donc finalement aux composés arsenicaux les plus simples de la chimie minérale.

§ 1529. Met-on maintenant le cacodyle en présence de l'iodure de méthyle, on obtient à la fois de l'iodure de cacodyle et l'iodure d'un nouveau radical, l'*arsentétraméthyle;* c'est ce qu'exprime l'équation

$$\underbrace{2As(C^2H^3)^2}_{\text{Cacodyle.}} + \underbrace{2(C^2H^3,\ I)}_{\text{Iodure de méthyle.}} = \underbrace{As(C^2H^3)^2I}_{\text{Iodure de cacodyle.}} + \underbrace{As(C^2H^3)^4I.}_{\text{Iodure d'arsentétraméthyle.}}$$

Ce produit, lorsqu'il se dépose lentement de sa dissolution alcoolique, se présente sous la forme de magnifiques cubes incolores, qui présentent la plus grande ressemblance avec l'iodure de potassium.

Fait-on agir sur ce composé de l'oxyde d'argent, on obtient le composé correspondant

$$As(C^2H^3)^4O,\ HO,$$

qui possède la causticité de la potasse et de la soude, et nous en offre les caractères les plus saillants. Comme ces derniers, il ramène au bleu la teinture de tournesol rougie, désorganisant la peau, saturant les acides les plus énergiques, saponifiant les corps gras et se comportant enfin comme eux à l'égard des sels métalliques. Remplace-t-on l'oxyde d'argent par l'un quelconque de ses sels, on obtient un sel correspondant de l'oxyde d'arsentétraméthyle. L'oxyde et l'iodure précédents, qui appartiennent au groupement à saturation, sont-ils soumis à l'action de la chaleur, ils se dédou-

blent pour rentrer dans le groupement précédent. En effet,

$$As(C^2H^3)^4I = C^2H^3I + \underbrace{As(C^2H^3)^3}_{\text{Arsentriméthyle}}.$$

C'est même là le meilleur moyen dont on puisse faire usage pour obtenir l'arsentriméthyle à l'état de pureté.

L'arsentriméthyle, liquide incolore et très-limpide, dont l'odeur rappelle celle de l'hydrogène arsénié, mais qui présente en même temps quelque chose d'éthéré, peut fixer directement 2 équivalents d'oxygène, de soufre, de chlore, de brome ou d'iode, pour rentrer dans le groupement

$$AsX^5.$$

Ces composés fort peu stables, et qui présentent une grande tendance à rentrer dans le groupement

$$AsX^3,$$

se dédoublent par la simple distillation. Chauffe-t-on le chlorure et l'iodure, par exemple, qui sont représentés par les formules

$$As(C^2H^3)^3Cl^2,$$
$$As(C^2H^3)^3I^2,$$

1 équivalent de méthyle se sépare à l'état de chlorure ou d'iodure, et l'on obtient alors du chlorure ou de l'iodure de cacodyle.

On voit donc qu'à l'aide d'un mécanisme fort simple, on peut obtenir avec l'arsenic, le méthyle, et les corps électro-négatifs, cinq groupements dont le terme à saturation est de la forme

$$RX^5.$$

Soumet-on ces composés à des influences dissociantes, du méthyle se sépare à l'état d'oxyde, de chlorure, d'iodure, etc., et l'on retombe sur le groupement

$$RX^3,$$

qui pour les combinaisons arsenicales présente le maximum de stabilité.

§ 1530. Fait-on agir le diiodure d'arsenmonométhyle sur le zincméthyle, on obtient de l'iodure de zinc et de l'arsentriméthyle. Il

en est de même lorsqu'on met l'iodure de cacodyle en présence du même composé. Remplace-t-on le zinc-méthyle par le zinc-éthyle, on a les composés

$$AsMe\,E^2,$$
$$AsMe^2E,$$

qui, comme les précédents, appartiennent au groupement

$$AsX^3;$$

groupement très-stable, vers lequel sont sans cesse ramenées les combinaisons arsenicales. Ce groupement peut facilement s'assimiler

$$\text{soit}\quad Y^2,\qquad \text{soit}\quad YZ.$$

Mais sous une foule d'influences, ou les corps ajoutés se séparent, ou bien il se produit une double décomposition, et dans l'un comme dans l'autre cas, on retombe sur le groupement

$$AsX^3.$$

Ce groupement pouvant fixer 2 molécules de chlore, de brome ou d'iode, ou bien 1 molécule de chlorure, de bromure, ou d'iodure d'éthyle, qui en sont l'équivalent, il devenait probable qu'il pourrait également s'assimiler 2 équivalents de méthyle ou d'éthyle, pour former les combinaisons limites

$$AsMe^5\quad \text{et}\quad AsE^5;$$

mais il paraît se développer ici des conditions d'instabilité qui ne permettent pas de réaliser la production de ces substances, ou qui ne nous permettent, du moins, que de les entrevoir, celles-ci ne possédant qu'une existence très-éphémère.

Dans le but de résoudre cette question expérimentalement, j'ai fait agir l'iodure d'arsenméthylium sur le zinc-méthyle; ces deux corps réagissent l'un sur l'autre, et si l'on soumet le mélange à la distillation, on obtient un résidu d'iodure de zinc, tandis que le liquide condensé se compose presque exclusivement d'arsentriméthyle. Néanmoins, si l'on soumet ce liquide à de nouvelles rectifications, en ayant soin de fractionner, on peut s'assurer que le produit qui passe en dernier lieu renferme une proportion de car-

bone et d'hydrogène plus considérable que l'arsentriméthyle. De plus, fait-on bouillir ce liquide avec du brome ou de l'acide bromhydrique, on observe un dégagement de gaz des marais, et l'on obtient en outre le dibromure d'arsentriméthyle.

L'iodure de tétraméthylstibium se comporte, à l'égard du zincméthyle, d'une manière exactement semblable.

Si les composés liquides et volatils qu'on obtient en proportion si minime par l'action du zinc-méthyle sur l'iodure d'arsenméthylium et de stibméthylium ne présentent pas rigoureusement la composition

$$AsMe^5 \quad \text{et} \quad SbMe^5,$$

l'analyse fournit du moins des nombres qui se rapprochent beaucoup de ceux qu'exigent ces formules. Si donc la proportion de ces substances qui devraient se former exclusivement est aussi faible, et si l'on n'obtient au contraire presque entièrement que de l'arsentriméthyle ou du stibtriméthyle, cela tient évidemment à l'instabilité de ces produits qui tendent à se dédoubler pour rentrer dans le groupement

$$RX^3,$$

qui paraît être pour les combinaisons éthylées et méthylées de la famille à laquelle appartiennent l'arsenic et l'antimoine, la véritable limite stable.

L'arsenic et l'antimoine présentent en général une bien faible tendance à produire des composés de la forme

$$RX^5.$$

C'est ainsi que, d'une part, on ne connait pas de perchlorure, de perbromure et de periodure d'arsenic, et que l'acide arsénique tend à se dédoubler sous l'influence de la chaleur, en repassant à l'état d'acide arsénieux, et que de l'autre le perchlorure et le perbromure d'antimoine tendent à se résoudre sous l'influence de la distillation seule en trichlorure ou tribromure avec élimination de chlore ou de brome. On comprend dès lors toutes les difficultés que doit présenter la réalisation des combinaisons quintiméthylées ou quintiéthylées de l'arsenic, ainsi que celle des hydrures correspondants

$$AsH^5 \quad \text{et} \quad SbH^5.$$

Néanmoins, si faibles que soient les affinités qui relient ces corps, les observations que je viens de rapporter semblent démontrer leur existence.

§ 1531. L'arsenic forme avec l'éthyle des combinaisons correspondantes dont on doit la découverte à M. Landolt, et pour lesquelles nous n'aurions qu'à répéter ce que nous avons dit précédemment. La description de chacun de ces composés, quelque intérêt qu'il présente, ne saurait trouver place dans un ouvrage dont le cadre est si restreint et dont le but est principalement d'offrir aux lecteurs des généralités qui résument l'état de la science à l'époque où il est écrit.

Du reste, à l'occasion des bases ammoniacales, je vous ai dit quelques mots relativement à l'arsentriéthyle, qui appartient au groupement

$$AsX^3.$$

ANTIMONIURES D'ÉTHYLE ET DE MÉTHYLE.

§ 1532. Lorsqu'on fait réagir de l'éther iodhydrique sur l'alliage d'antimoine et de potassium obtenu par la calcination d'un mélange intime de 4 parties d'antimoine et de 5 parties de tartre, on obtient un liquide très-fluide, très-réfringent et doué d'une odeur d'oignon très-désagréable. Ce produit, auquel on donne le nom de *stibtriéthyle*, jouit des propriétés suivantes : c'est un liquide incolore qui ne change pas encore d'état à — 30 degrés; il bout à 158 degrés. Sa densité est de 1,324 à 16 degrés; la densité de sa vapeur est égale à 7,44. Insoluble dans l'eau, il se dissout en forte proportion dans l'alcool et dans l'éther.

Exposé au contact de l'air, il répand une fumée blanche très-épaisse et ne tarde pas à prendre feu en brûlant avec une flamme blanche très-lumineuse. Si l'on fait arriver l'air, bulle à bulle, au milieu du liquide, celui-ci s'unit lentement à l'oxygène et finit par s'oxyder complétement. Le soufre, le sélénium et l'iode s'unissent directement au stibtriéthyle, en donnant naissance à des produits cristallisés.

L'acide nitrique attaque le stibtriéthyle surtout à l'aide de la chaleur; il se dégage de l'azote et des vapeurs nitreuses, et l'on obtient un liquide qui fournit par l'évaporation de beaux cristaux rhomboïdaux d'azotate de stibtriéthyle.

Lorsqu'on ajoute de l'iodure d'éthyle au stibtriéthyle, il se produit, au bout de peu de temps, une combinaison cristallisée en belles aiguilles blanches qui n'est autre chose que l'iodure d'un radical correspondant à l'ammonium, auquel on donne le nom de *stibéthylium*. En traitant cet iodure de stibéthylium par l'oxyde d'argent, on obtient un dépôt d'iodure d'argent et de l'oxyde de stibéthylium hydraté correspondant à l'hydrate de potasse. Ce même oxyde étant traité par les différents acides, se comporte à la manière de la potasse caustique et donne naissance à des sels très-nettement cristallisés. Je me contenterai de vous faire connaître sous forme de tableau les combinaisons les plus importantes formées par le stibtriéthyle et le stibéthylium.

Stibéthyle (équivalent de H^2).......	$C^{12}H^{15}Sb$,
Oxyde de stibéthyle...............	$C^{12}H^{15}Sb, O^2$,
Sulfure de stibéthyle..............	$C^{12}H^{15}Sb, S^2$,
Séléniure de stibéthyle.............	$C^{12}H^{15}Sb, Se^2$,
Chlorure de stibéthyle.............	$C^{12}H^{15}Sb, Cl^2$,
Bromure de stibéthyle.............	$C^{12}H^{15}Sb, Br^2$,
Iodure de stibéthyle...............	$C^{12}H^{15}Sb, I^2$,
Sulfate de stibéthyle..............	$C^{12}H^{15}Sb, O^2, 2SO^3$,
Nitrate de stibéthyle..............	$C^{12}H^{15}Sb, O^2, 2AzO^5$,
Oxyde de stibéthylium hydraté.....	$C^{16}H^{20}Sb, O, HO$,
Chlorure de stibéthylium...........	$C^{16}H^{20}Sb, Cl$,
Iodure de stibéthylium.............	$C^{16}H^{20}Sb, I$,
Azotate de stibéthylium............	$C^{16}H^{20}Sb, O, AzO^5$,
Sulfate de stibéthylium............	$C^{16}H^{20}Sb, O, SO^3$.

§ 1533. Le *stibtriméthyle* se prépare de la même manière que son homologue, le stibtriéthyle. On doit à M. Landolt une étude assez détaillée des propriétés de ce composé.

C'est un liquide incolore, très-pesant, doué d'une odeur forte; insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, très-soluble dans l'éther.

Lorsqu'on l'expose à l'air, il répand d'abondantes vapeurs blanches, prend feu et brûle avec une flamme blanche en déposant de l'antimoine métallique.

Il forme avec le soufre, le chlore, le brome, l'iode, des combinaisons cristallisables analogues à celles que donne le stibéthyle.

Lorsqu'on chauffe vers 150 degrés, dans des tubes scellés à la lampe, de l'iodure de méthyle et de l'antimoine, on obtient une combinaison d'iodure d'antimoine et d'iodure de stibméthylium qui, distillée sur des fragments de potasse caustique, dégage beaucoup de stibtriméthyle.

Le stibtriméthyle s'échauffe lorsqu'on le mêle avec de l'iodure de méthyle, il s'y combine immédiatement et donne une belle cristallisation d'iodure de stibméthylium.

Celui-ci fournit par double décomposition un oxyde, un sulfate, un azotate, un acétate, etc.

Les combinaisons du stibméthylium ont une grande ressemblance avec les composés du potassium et du sodium. Elles sont généralement très-solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et presque insolubles dans l'éther.

Les sels de stibméthylium sont en général très-stables, et l'on peut les chauffer jusqu'à 140 degrés sans en opérer la décomposition; mais en les chauffant un peu plus, ils s'altèrent et dégagent une fumée blanche qui s'enflamme à l'air.

Les combinaisons qui ont été plus particulièrement étudiées par M. Landolt sont le stibéthyle, l'iodure, le chlorure, le bromure de stibméthylium, les sulfates et azotates d'oxyde de stibméthylium; elles sont représentées par les formules

Stibtriméthyle..................	$Sb(C^2H^3)^3$,
Sulfure de stibtriméthyle........	$Sb(C^2H^3)^3S^2$,
Chlorure de stibtriméthyle.......	$Sb(C^2H^3)^3Cl^2$,
Iodure de stibtriméthyle.........	$Sb(C^2H^3)^3I^2$,
Chlorure de stibméthylium.......	$Sb(C^2H^3)^4Cl$,
Bromure de stibméthylium.......	$Sb(C^2H^3)^4Br$,
Iodure de stibméthylium.........	$Sb(C^2H^3)^4I$,
Oxyde de stibméthylium hydraté..	$Sb(C^2H^3)^4O$, HO,
Sulfate.........................	$Sb(C^2H^3)^4O$, SO^3,
Bisulfate.......................	$Sb(C^2H^3)^4O$, HO, $2SO^3$,
Azotate........................	$Sb(C^2H^3)^4O$, AzO^5.

§ 1534. Les combinaisons du stibtriméthyle présentent, comme on voit, les analogies les plus manifestes avec celles que nous offrent l'arsentriméthyle et l'arsentriéthyle. L'étude du premier est entièrement calquée sur celle de ces derniers. Ces corps, quoique

présentant une composition parallèle à celle de la triéthylphosphine et des propriétés très-voisines, en diffèrent néanmoins d'une manière notable par le caractère suivant.

La triéthylphosphine

$$Ph(C^4H^5)^3$$

jouit de propriétés alcalines comparables à celles de son analogue la triéthylamine

$$Az(C^4H^5)^3.$$

C'est donc une véritable base analogue aux bases ammoniacales, et c'est pour cette raison que nous en avons placé l'étude à côté de celle des bases éthylazotées. Or par ce caractère la triéthylphosphine s'éloigne complétement des composés éthylés correspondants de l'arsenic et de l'antimoine qui en sont dépourvus. Mais d'une autre part la triéthylphosphine peut fixer O^2, S^2, I^2, etc., à la manière des combinaisons arséniées et antimoniées correspondantes, pour rentrer dans le groupement

$$PhX^5,$$

jouant ainsi le rôle d'un véritable radical. La triéthylphosphine peut donc être considérée comme le trait d'union entre les combinaisons de l'azote et celles de l'arsenic, le passage s'opérant progressivement et non par ressaut brusque comme on l'observe ordinairement.

BISMUTH-ÉTHYLE.

§ 1535. Le bismuth, qui sous beaucoup de rapports se rapproche de l'arsenic, paraît, suivant M. Dunhaupt, susceptible de former avec l'éthyle deux combinaisons définies qui n'ayant pas atteint le terme de la saturation peuvent fonctionner comme de véritables radicaux. Ces deux composés sont :

Le bismuth-éthyle .... $Bi^2\ C^4H^5$,
Le bismuth-triéthyle .... $Bi\ (C^4H^5)^3$.

Le premier, en fixant X^2, donne naissance à des produits de la forme

$$Bi^2(C^4H^5)X^2$$

qui correspondent au groupement

$$Bi^2X^3.$$

Le second, en fixant pareillement X^2, donne des produits représentés par la formule générale

$$Bi^2(C^4H^5)^3X^2$$

qui correspondent à la limite de saturation

$$Bi^2X^5.$$

Le bismuth-éthyle et le bismuth-méthyle présentent une instabilité très-considérable qu'on retrouve dans toutes leurs combinaisons. Aussi me contenterai-je de vous en signaler l'existence, sans aborder l'étude de leurs propriétés et de leurs réactions principales.

§ 1536. L'histoire particulière des divers composés que je viens de passer sommairement en revue ne confirme-t-elle pas de la manière la plus éclatante l'hypothèse que j'émettais au début de ce chapitre, savoir : que si les corps qui fonctionnent comme radicaux nous présentent, quoique souvent très-complexes, toutes les allures des corps simples, jouant tantôt le rôle d'élément électro-négatif et tantôt celui d'élément électro-positif; cela tient d'une part à ce qu'ils possèdent assez de stabilité pour qu'on puisse les engager dans des combinaisons et les en faire ressortir sous l'influence de certaines forces, sans que l'équilibre de leur molécule se trouve détruit, et que d'une autre part les substances simples qui les constituent n'ayant pas atteint la limite de la saturation tendent à la satisfaire lorsqu'on les place dans des conditions couvenables.

CHAPITRE SOIXANTE-SEPTIÈME.

MATIÈRES ANIMALES.

Principes immédiats azotés du sang, de l'œuf, du lait, des graines, etc. — Fibrine, albumine, vitelline, caséine, glutine, légumine, amandine. = Produits extraits des tissus, des cartilages, des os, etc. — Chondrine, gélatine. — Dérivés de la gélatine et des composés protéiques. — Glycocolle, leucine. = Principes immédiats de la bile. — Acide taurocholique. — Acide cholique. — Acide hyocholique. — Acide cholalique. — Acide choloïdique. — Taurine. — Cholestérine. Acide lithofellique. = Principes immédiats de l'urine. — Acide hippurique. — Acide urique. — Allantoïne. — Dérivés de l'acide urique. — Alloxane. — Alloxantine. — Acide thionurique. — Murexane. — Murexide. — Acide mésoxalique. = Principes immédiats de la chair des animaux. — Créatine. — Créatinine. — Sarcosine. — Acide inosique.

MATIÈRES ANIMALES.

§ 1537. Je terminerai ce Cours en vous exposant d'une manière sommaire l'histoire des principaux produits azotés de l'économie des animaux et des végétaux, soit qu'ils jouent un rôle plus ou moins important dans l'accomplissement des phénomènes de la vie, soit qu'élaborés sous l'influence de la force vitale, ils soient rejetés au dehors comme produits d'excrétion.

Jusqu'à présent, il ne nous a été permis de reproduire artificiellement que ces derniers; quant aux substances organisées proprement dites, telles que les matériaux de la chair, du sang, de la séve, etc., il ne nous a été possible d'en refaire aucune, résultat qui se comprend aisément, si l'on songe à l'énorme différence que présentent nos procédés de laboratoire et ceux que la nature met en œuvre. En effet, les modifications que la matière éprouve au sein de l'économie vivante ont lieu dans des appareils spéciaux, qu'on ne saurait séparer de l'être organisé pour étudier les réactions qui s'y accomplissent, sans changer complétement les conditions

où elles se produisent dans l'être vivant. Enfin, tandis que les réactions de nos laboratoires s'accomplissent dans des vases inattaquables qui n'interviennent pas dans le phénomène, dans les êtres organisés les réactions s'effectuent dans des appareils dont la matière influe le plus souvent dans la production de ces phénomènes, et vient ainsi leur donner un caractère tout spécial.

Ce serait donc s'abandonner à de pures illusions que d'espérer reproduire en dehors de l'être vivant, et par des moyens si dissemblables de ceux qu'emploie cette force inconnue, qu'on désigne sous le nom de *force vitale*, ces produits si complexes, et par suite si mobiles, que les forces dont le chimiste dispose tendent à détruire pour les ramener vers ces formes simples qui les rapprochent de plus en plus des composés de la nature minérale.

Ne pouvant donc rien vous apprendre relativement à la formation de ces substances, mon rôle se bornera tout simplement à vous tracer l'histoire des produits azotés les plus importants et les mieux connus que nous offrent le règne végétal et le règne animal, me contentant de vous décrire leurs propriétés les mieux définies.

Ces substances, qui appartiennent à l'organisation, qui sont assimilables, et par conséquent nutritives, sont neutres et incristallisables. Extraites des plantes ou des animaux, elles présentent une identité parfaite.

Ces matières sont peu nombreuses et offrent, en raison du rôle qu'elles jouent dans l'économie, plus d'intérêt au point de vue physiologique qu'au point de vue chimique.

Le poids de leur molécule est très-élevé; par suite, elles sont très-altérables et susceptibles d'éprouver des modifications sans nombre.

Chauffées fortement au contact de l'air, elles s'enflamment et répandent une odeur fort désagréable qui rappelle celle de la corne brûlée. A la distillation, elles fournissent des huiles douées de propriétés basiques, du carbonate d'ammoniaque en abondance, et laissent pour résidu un charbon caverneux et brillant.

Exposées à l'action simultanée de l'air et de l'eau, ces matières s'altèrent profondément et se réduisent en des composés plus simples; il se développe, en outre, une odeur infecte : de là le nom de *fermentation putride* donné à cette décomposition.

Les acides et les alcalis réagissent sur ces différents composés et les transforment en des produits beaucoup plus simples dont la plupart vous sont connus.

L'acide chlorhydrique concentré les dissout à l'aide d'une douce chaleur, en prenant une coloration bleue-violacée tout à fait caractéristique.

Sous l'influence du mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, les matières animales se dédoublent en donnant naissance à de l'acide cyanhydrique, à divers nitryles et à une série d'aldéhydes appartenant aux groupes formique et benzoïque.

M. Mulder, en se fondant sur l'action que la potasse et la soude en dissolution exercent sur elles, fut conduit à les considérer comme formées d'un radical commun auquel il donna le nom de *protéine*. Ce dernier, en s'associant à des sels et à des proportions variables de soufre et de phosphore, constituerait l'*albumine*, la *fibrine*, la *caséine*. Tous les chimistes sont loin d'être d'accord sur cette manière de voir.

PRINCIPES IMMÉDIATS AZOTÉS DU SANG, DE L'ŒUF, DU LAIT, DES GRAINES, ETC.

§ 1538. Le fluide le plus important de l'économie, le sang, se sépare, lorsqu'on l'abandonne à lui-même, en deux parties distinctes : l'une liquide, et d'un jaune pâle, à laquelle on donne le nom de *serum ;* l'autre, molle et de couleur rouge, qu'on désigne sous le nom de *caillot*. Ce dernier renferme une substance globuleuse, ainsi qu'un principe affectant la forme de fibres déliées auquel on donne le nom de *fibrine ;* le premier tient en dissolution un produit désigné sous le nom d'*albumine*. Cette albumine se rencontre dans l'œuf de tous les animaux accompagnée d'une variété particulière, la *vitelline*. Cette albumine existe également dans les graines de toutes les plantes, où l'accompagne souvent un produit analogue, sinon identique, à la fibrine du sang. Enfin dans le lait on trouve un troisième principe doué d'une composition identique, auquel on donne le nom de *caséine*.

Nous allons examiner successivement ces différents produits.

FIBRINE.

§ 1539. C'est l'un des principes les plus importants du sang et celui qui détermine sa coagulation.

A l'état de pureté, la fibrine est d'un blanc légèrement grisâtre, lorsqu'elle est humide ; à l'état sec, elle est jaunâtre, cornée, dure, diaphane, tantôt jaune ou grisâtre, et se réduit facilement en poudre par la trituration.

Chauffée à l'air, elle s'enflamme. Distillée en vases clos, elle se détruit complétement.

La fibrine est insoluble dans l'eau froide ou chaude. Mise en contact avec de l'eau froide, elle se gonfle et reprend son élasticité première. Par une ébullition prolongée avec ce liquide, la fibrine se dissout partiellement ; l'eau entraînée à l'état de vapeur retient de l'ammoniaque.

La fibrine décompose rapidement l'eau oxygénée ; la caséine et l'albumine ne produisent pas cet effet.

L'acide sulfurique étendu, mis en contact avec la fibrine fraîche, s'y unit ; il la dissout à l'aide de l'ébullition ; la liqueur évaporée laisse un produit gommeux renfermant une forte proportion d'azote.

L'acide azotique à froid s'unit pareillement à la fibrine. Si l'on fait intervenir la chaleur, la fibrine est décomposée. Le produit principal de cette réaction est une matière jaune, désignée sous le nom d'*acide xanthoprotéique*, qu'on pourrait encore produire en soumettant au même traitement la caséine ou l'albumine.

L'acide acétique concentré, mis en contact avec la fibrine, la gonfle et la convertit en une gelée qui se dissout assez bien dans l'eau chaude.

L'acide chlorhydrique concentré gonfle également la fibrine à froid, puis la dissout en prenant une couleur d'un bleu violet foncé.

L'eau contenant $\frac{1}{1000}$ d'acide chlorhydrique gonfle encore la fibrine et la transforme en une sorte de gelée qui présente un volume beaucoup plus considérable que celui de la fibrine employée.

L'eau acidulée par de l'acide bromhydrique produit le même effet.

Remplace-t-on les acides précédents par une petite quantité d'acide acétique, on obtient un résultat semblable, seulement l'action est beaucoup plus lente.

Ajoute-t-on enfin à ces mélanges une proportion excessivement

minime de *gasterase*, substance azotée qu'on rencontre dans le suc gastrique et qui se comporte à la manière des ferments, la fibrine disparaît promptement. Cette expérience permet de se rendre compte de la dissolution des matières fibrineuses dans l'acte de la digestion.

La fibrine se dissout dans une solution très-étendue de potasse; l'acide acétique la précipite douée de sa composition primitive.

A une température de 36 à 40 degrés, 300 parties de fibrine fraîche se dissolvent facilement dans une liqueur composée de

Nitrate de potasse............	50
Soude caustique..............	3
Eau........................	300

On obtient de la sorte un liquide coagulable par la chaleur et reproduisant les principales propriétés de l'albumine.

Le tannin s'unit à la fibrine en formant une masse imputrescible qui devient très-dure par la dessiccation. La solution de la fibrine dans la potasse est précipitée par le sublimé corrosif, le sulfate de cuivre et l'acétate de plomb.

La formule qui représente le mieux la composition de la fibrine est la suivante :

$$C^{48}H^{36}Az^{6}O^{16}.$$

Pour préparer cette matière, il suffit d'agiter du sang avec un petit balai au moment ou il vient d'être tiré de la veine d'un animal ; la fibrine s'y attache bientôt sous la forme de longs filaments, qu'on lave ensuite à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, afin d'enlever complétement la matière colorante. Par des traitements réitérés à l'aide de l'alcool et de l'éther, on parvient à la débarrasser complétement de la matière grasse qui l'accompagne.

La fibrine se trouve non-seulement dans le sang, mais encore dans la chair des animaux. On la trouve également dans les graines des céréales et dans les sucs retirés de certaines plantes.

A côté de la fibrine on rencontre dans le caillot une matière globuleuse désignée sous le nom de *globuline*, qu'on isole au moyen d'une dissolution de sulfate de soude qui ne la dissout pas, et dans laquelle elle se conserve intacte.

ALBUMINE.

§ 1540. Cette matière existe sous deux formes distinctes : liquide, telle qu'on la rencontre dans les fluides de l'économie animale; solide et insoluble, comme dans le blanc d'œuf cuit.

L'albumine se trouve à l'état de dissolution dans le sang, peut-être combinée avec la soude; néanmoins, en ajoutant de l'acide acétique au sérum pour saturer l'alcali, il ne se précipite pas d'albumine.

L'albumine existe encore dans le blanc d'œuf, mais elle paraît différente de celle qui est contenue dans le sérum; et, en effet, tandis que cette dernière n'est coagulée ni par l'éther ni par l'essence de térébenthine, la première l'est complétement.

On la rencontre également dans le chyle, dans la lymphe, dans la liqueur amniotique, etc., et généralement dans les différents liquides de l'économie.

Évaporées dans le vide les dissolutions d'albumine abandonnent cette substance sous la forme d'une masse transparente, amorphe, fendillée, légèrement jaunâtre et dépourvue de saveur.

L'albumine liquide commence à se coaguler vers 65 degrés, à 75 degrés la coagulation est complète; si la dissolution est très-étendue, elle ne se prend pas en une masse cohérente : il se sépare seulement des flocons qui viennent se rassembler à la surface sous forme d'écume. Cette propriété rend suffisamment compte du rôle que joue l'albumine dans la clarification des liquides de nature organique.

L'alcool coagule l'albumine à la manière de la chaleur.

L'albumine coagulée, chauffée au milieu de l'eau à 150 degrés environ, dans des tubes fermés, se dissout complétement en formant un liquide qui ne possède plus la propriété de se coaguler.

Soumise à la distillation sèche, l'albumine donne de l'eau, du carbonate, du sulfhydrate et du cyanhydrate d'ammoniaque, une huile d'une odeur infecte qui renferme des bases ammoniacales; on obtient, en outre, un abondant dépôt d'un charbon caverneux et brillant pour résidu.

Abandonnée à elle-même, l'albumine se décompose spontané-

ment en donnant des produits nombreux; il se manifeste, en outre, cette odeur repoussante qu'on observe dans la fermentation des substances animales.

Quelques acides forment avec l'albumine des combinaisons entièrement insolubles. Exemples : acides métaphosphorique, azotique, sulfurique.

L'acide chlorhydrique concentré dissout l'albumine en développant cette couleur bleue-violette si caractéristique.

Une solution concentrée de potasse ou de soude forme avec l'albumine une combinaison qui présente l'aspect d'une gelée, et se dissout complétement dans l'eau pure. Chauffée avec une dissolution de ces alcalis, il se dégage de l'ammoniaque, et il se produit des composés acides qui restent unis à la matière alcaline.

Par l'addition d'une petite quantité de substances alcalines, l'albumine acquiert les caractères de la caséine.

La baryte, la strontiane et la chaux forment avec cette matière des composés insolubles qui, par la dessiccation, acquièrent une dureté comparable à celle de la pierre.

Lorsqu'on fait agir la pile sur le blanc d'œuf qui contient une quantité notable de sel marin, ce dernier se décompose. Il en résulte de l'acide chlorhydrique qui se réunit au pôle positif, et de la soude qui forme au pôle négatif, avec l'albumine, une combinaison gélatineuse analogue au mucus.

Lorsqu'on mêle l'albumine avec certains sels métalliques et qu'on ajoute ensuite une quantité de potasse supérieure à celle qui serait nécessaire pour décomposer le sel, l'oxyde forme une combinaison soluble avec l'albumine. Exemple : sels de fer ou de cuivre avec albumine et potasse.

L'albumine forme avec le bichlorure de mercure une combinaison complétement insoluble. Aussi cette substance est-elle le meilleur antidote qu'on puisse employer dans les cas d'empoisonnement par le sublimé corrosif.

Le prussiate jaune de potasse précipite immédiatement en blanc la solution de l'albumine dans les liqueurs acides; si la liqueur est alcaline, le précipité n'apparaît qu'après la neutralisation.

L'infusion de noix de galle précipite abondamment l'albumine de sa dissolution aqueuse.

L'albumine évaporée dans le vide et amenée à l'état sec peut

être maintenue quelque temps à 100 degrés et se dissoudre ensuite complétement dans l'eau.

Lorsque l'albumine alcaline est abandonnée à elle-même, elle se décompose, répand une odeur fétide, et bientôt il se développe au milieu de la masse une multitude d'animalcules. Si l'on acidule légèrement la liqueur, on y voit apparaître des corpuscules arrondis qui constituent les premiers rudiments d'un végétal connu sous le nom de *Penicillium glaucum*.

L'albumine coagulée et l'albumine soluble possèdent exactement la même composition; c'est probablement une modification isomérique. L'albumine possède en outre sensiblement la même composition que la fibrine, et peut, comme elle, être représentée par la formule

$$C^{48}H^{36}Az^{6}O^{16}.$$

L'albumine se rencontre non-seulement dans les animaux, mais encore dans les plantes. Sa composition et ses propriétés sont identiques à celles de l'albumine animale.

On peut se procurer de l'albumine pure en triturant le blanc d'œuf dans un mortier avec de l'eau et filtrant la dissolution ; on sépare ainsi l'albumine des membranes qui l'accompagnent; la liqueur filtrée est précipitée par l'alcool; on fait digérer ensuite le dépôt dans l'éther, qui enlève la matière grasse.

VITELLINE.

§ 1341. C'est la matière azotée contenue dans le jaune d'œuf. On l'en extrait facilement en traitant le jaune d'œuf cuit débarrassé de ses membranes et grossièrement pulvérisé par l'éther, qui le dépouille de sa matière grasse. Après épuisement complet, il reste une substance d'un beau blanc facile à réduire en poudre. Pour l'obtenir à l'état soluble, il suffit de délayer dans beaucoup d'eau du jaune d'œuf frais et d'attendre que la liqueur se soit éclaircie. La liqueur surnageante se coagule entre 70 et 75 degrés, à la manière de l'albumine ordinaire.

Cette matière, qui diffère de l'albumine par quelques propriétés, en possède exactement la composition.

MM. Fremy et Valenciennes ont trouvé dans le jaune d'œuf des poissons cartilagineux une substance différente de la vitelline au

point de vue des propriétés, mais présentant sensiblement la même composition, qu'ils désignent sous le nom d'*ichthidine*. Ils ont également signalé dans les œufs d'autres poissons une substance particulière, à laquelle ils ont donné le nom d'*ichthaline*.

Ces différents produits renferment en moyenne :

Carbone	52,5
Hydrogène	7,1
Azote	16,0
Oxygène	25,4
	100,0

CASÉINE.

§ 1542. Cette matière se rencontre dans le lait accompagnée de lactose, de diverses matières grasses qui constituent le beurre et de différents sels.

La caséine s'obtient pure en ajoutant de l'acide sulfurique étendu à du lait récent et chauffé; elle se sépare alors sous forme de flocons volumineux qu'on pétrit à plusieurs reprises dans l'eau pure. On dissout ensuite la caséine dans une solution concentrée de carbonate de soude.

La liqueur étant abandonnée au repos, le beurre vient à la surface, surtout si l'on opère dans des vases larges et plats, et l'on obtient une liqueur limpide contenant la caséine en dissolution; l'addition ménagée d'acide sulfurique détermine la séparation de cette dernière, qu'on purifie par des traitements convenables avec l'eau, l'alcool et l'éther.

On peut l'obtenir plus simplement en versant dans du lait bouillant quelques gouttes de vinaigre qui en déterminent la coagulation instantanée. On extrait la caséine pure du coagulum en le lavant à l'eau, puis l'épuisant par l'alcool et l'éther.

La caséine pure est à peine soluble dans l'eau. Même après avoir été séchée à 140 degrés, elle rougit le papier bleu de tournesol.

Elle se décompose à la distillation sèche et donne les mêmes produits que l'albumine et la fibrine.

Lorsqu'on évapore une dissolution de caséine, il se forme à la surface du liquide une pellicule blanche; c'est elle qu'on aperçoit à la surface du lait lorsqu'on le chauffe.

L'alcool coagule une solution de caséine. Si l'on porte la liqueur à l'ébullition, une portion de la caséine se dissout.

La caséine forme avec la potasse et la soude des combinaisons solubles; avec la baryte, la strontiane et la chaux, des combinaisons insolubles.

Le tannin précipite abondamment la caséine de ses dissolutions.

La caséine abandonnée au contact de l'air et de l'eau éprouve une décomposition complète; une odeur fétide se dégage, et l'on obtient comme produit principal de cette espèce de fermentation une matière désignée sous le nom d'*aposépédine*. Cette substance, qui se forme également par l'action des acides et des alcalis sur la fibrine et l'albumine, est identique à la leucine, composé que nous étudierons plus bas et qui présente une constitution des plus simples.

La caséine possède exactement la même composition que l'albumine. On peut, comme pour cette dernière, la représenter par la formule

$$C^{48}H^{36}Az^{6}O^{16}.$$

GLUTINE.

§ 1543. Lorsqu'on malaxe de la pâte faite avec de la farine de froment sous un filet d'eau, la fécule se trouve entraînée, de même que les substances solubles, dans l'eau, et l'on obtient finalement une substance d'un gris jaunâtre, élastique, douée d'une odeur fade particulière, à laquelle on a donné le nom de *gluten*, qui forme le résidu de ce traitement.

Si l'on fait bouillir avec de l'alcool ce dernier produit, qui est principalement formé d'une matière analogue à la fibrine du sang, ce véhicule retient en dissolution une matière qu'il abandonne par l'évaporation. Cette matière est la *glutine* impure; elle se trouve souillée par une quantité plus ou moins abondante d'une matière grasse dont on la débarrasse au moyen de l'éther.

Cette matière se rencontre en plus ou moins forte proportion dans les différentes céréales. Comme les substances précédentes, elle se dissout dans l'acide chlorhydrique en lui communiquant cette couleur bleue-violacée caractéristique.

En présence de l'eau, le gluten s'altère continuellement, il se gonfle en laissant dégager des gaz, se ramollit et finit par se fluidifier en répandant une odeur putride. Pendant ces différentes phases, le gluten se transforme en divers ferments à la manière des matières albuminoïdes. La *diastase*, ferment qui se produit dans la germination des graines de céréales, provient des modifications que subit ce produit.

La glutine possède la même composition que l'albumine et la caséine.

LÉGUMINE.

§ 1544. Cette substance, découverte par Braconnot dans les pois et les haricots, présente une analogie très-manifeste avec la caséine.

Cette matière est soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'alcool et l'éther; elle forme avec l'acide acétique un précipité qui se redissout dans un excès de réactif. Elle se dissout dans les alcalis libres et carbonatés, ainsi que dans les eaux de baryte et de chaux; elle forme avec le sulfate de chaux une combinaison complétement insoluble : c'est ce qui explique comment il se fait que les pois et les haricots durcissent lorsqu'on les fait bouillir avec des eaux séléniteuses, telles que celles des puits des environs de Paris. Enfin la légumine donne avec l'acide chlorhydrique cette belle coloration bleue, caractéristique pour les matières albuminoïdes.

AMANDINE.

§ 1545. On rencontre dans les diverses amandes, et notamment dans celles des Rosacées, une substance très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther, coagulable par la chaleur et précipitable par tous les acides, même par l'acide acétique étendu, que nous avons désignée, M. Dumas et moi, sous le nom d'*amandine*. L'acide chlorhydrique concentré produit avec elle cette belle coloration bleue-violette qui caractérise toutes les matières albuminoïdes.

Pour la préparer, on réduit le tourteau d'amandes en poudre qu'on fait digérer avec de l'eau distillée froide; on jette le tout sur une toile à mailles serrées, et l'on verse dans la liqueur claire de

l'acide acétique étendu, goutte à goutte, jusqu'à ce qu'il cesse de se former un précipité. Si la dissolution est étendue, le précipité présente un aspect pulvérulent; si elle est concentrée, au contraire, ce précipité se sépare sous la forme d'une masse blanche, d'apparence nacrée; on le purifie en le lavant avec de l'eau distillée, puis avec de l'alcool et enfin en le reprenant par l'éther.

TISSUS ANIMAUX. — CHONDRINE, GÉLATINE ET LEURS DÉRIVÉS.

§ 1546. La peau, le tissu des os, la matière cornée, les cartilages, etc., cèdent à l'eau avec laquelle on les fait bouillir, une matière qui se prend en gelée par le refroidissement. Les cartilages ne fournissent pas une matière identique à celle que donnent la peau et le tissu des os. Ces deux produits, qui possèdent une composition notablement différente, présentent la composition des substances qui les ont fournies, offrant ainsi l'un de ces cas d'isomérie que nous offrent à chaque instant les matières organiques; le premier a reçu le nom de *chondrine*, le second celui de *gélatine*.

§ 1547. La *chondrine* s'obtient en faisant bouillir avec de l'eau des cartilages costaux réduits en petits morceaux; la liqueur filtrée est ensuite amenée à siccité à l'aide d'une douce chaleur; le résidu, étant repris par l'éther qui s'empare de la matière grasse, laisse la chondrine pure. Presque tous les acides minéraux et organiques précipitent la chondrine de ses dissolutions.

L'acide carbonique lui-même la précipite sous forme de flocons qui se réunissent pour former un dépôt blanc très-divisé.

L'analyse de la chondrine fournit en moyenne les nombres suivants :

Carbone	49,3
Hydrogène	6,6
Azote	14,5
Oxygène	29,6
	100,0

§ 1548. La *gélatine* est une matière plus anciennement connue et plus abondamment répandue que la chondrine.

A l'état de pureté, cette substance est incolore, inodore, insipide, transparente et douée d'une grande cohérence. Elle est plus pesante que l'eau. Chauffée fortement, elle fond, puis s'enflamme en répandant une odeur analogue à celle de la corne brûlée.

Soumise à la distillation, la gélatine donne une liqueur aqueuse chargée de sels ammoniacaux, des bases ammoniacales, des huiles indifférentes, des produits goudronneux, et laisse un abondant résidu de charbon.

Elle se ramollit dans l'eau froide et se gonfle sans s'y dissoudre. Elle s'y dissout à l'aide d'une douce chaleur; la dissolution limpide se prend par le refroidissement en une gelée dont la consistance varie avec l'état de concentration de la liqueur.

Une liqueur qui contient $\frac{1}{100}$ de son poids de gélatine peut encore se prendre en gelée, mais celle qui n'en contient que $\frac{1}{150}$ cesse de se solidifier.

Tous les échantillons de gélatine ne fournissent pas les mêmes résultats.

Bouillie longtemps avec de l'eau, la gélatine perd la propriété de se prendre en gelée; elle la perd également lorsqu'elle commence à s'aigrir.

La colle de poisson fournit une gélatine d'excellente qualité.

La gélatine est à peine soluble dans l'alcool; ce liquide versé dans sa dissolution aqueuse en sépare une matière cohérente élastique, d'aspect fibreux.

La gélatine humectée, mise en présence de l'alcool, se déshydrate en se contractant beaucoup. On a mis à profit cette propriété pour réduire les dimensions d'empreintes obtenues sur une feuille de gélatine très-hydratée. En faisant l'opération inverse, on obtient une dilatation de la feuille, qui agrandit les images avec la même régularité.

Si l'on fait passer du chlore bulle à bulle dans une dissolution de gélatine, il se sépare une matière blanche, élastique, qui, malaxée dans l'eau, prend un aspect chatoyant. Quelques chimistes considèrent ce composé comme formé de gélatine et d'acide chloreux.

Ni le brome, ni l'iode ne se comportent de la même manière.

L'acide acétique concentré, mis en contact avec de la gélatine ramollie, la dissout complétement.

L'acide azotique attaque vivement la gélatine à l'aide de la cha-

leur et donne des produits nombreux, au nombre desquels figure l'acide oxalique.

L'acide sulfurique concentré convertit la gélatine en deux produits cristallisés : la leucine et le sucre de gélatine. Un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse donne des produits très-nombreux, au nombre desquels figurent l'acide cyanhydrique, l'acide benzoïque, l'essence d'amandes amères et différentes aldéhydes du groupe acétique.

La potasse et la soude caustique produisent les mêmes transformations que l'acide sulfurique.

La gélatine se combine avec plusieurs sels ; elle dissout de grandes quantités de phosphate de chaux.

L'alun, le sulfate de fer et l'acétate de plomb ne précipitent pas la gélatine de ses dissolutions.

Les sels de protoxyde et de peroxyde de mercure précipitent abondamment la gélatine.

Les dissolutions d'or et d'argent ne la précipitent pas.

Le sulfate de platine la précipite en flocons bruns et visqueux.

Le tannin précipite abondamment la gélatine. Ces combinaisons présentent une si faible solubilité, que $\frac{1}{500}$ de gélatine est facilement accusé dans une liqueur par l'infusion de noix de galle.

La composition de la gélatine est représentée par la formule

$$C^{12}H^{10}Az^{2}O^{4},$$

ou plus probablement par un multiple de cette formule.

Il existe entre la fibrine, la caséine, l'albumine et la gélatine, des relations analogues à celles qu'on observe entre la cellulose, l'amidon, la dextrine et la glucose. Ces rapprochements ont conduit M. Hunt à supposer que les matières animales pourraient bien dériver de ces produits ternaires par l'action de l'ammoniaque. Suivant ce chimiste, on pourrait s'expliquer de la manière suivante la formation de la gélatine :

$$\underbrace{C^{12}H^{10}O^{10}}_{\text{Cellulose ou isomères.}} + 2AzH^{3} = \underbrace{C^{12}H^{10}Az^{2}O^{4}}_{\text{Gélatine.}} + 6HO.$$

On pourrait s'expliquer de la même manière la formation de la fibrine, de l'albumine et de la caséine.

La gélatine s'obtient en faisant bouillir plus ou moins longtemps

avec de l'eau, soit à la pression ordinaire ou sous une pression supérieure, des os, des sabots ou des cornes d'animaux, des rognures de peaux, etc., substances qui renferment un principe insoluble, isomère de la gélatine et susceptible de se convertir en cette substance par un simple jeu d'isomérie. La solution clarifiée, puis concentrée, se prend par le refroidissement en une gelée tremblante, qu'on découpe en plaques minces qui, par la dessiccation, acquièrent une grande dureté.

La variété la plus pure de gélatine, qu'on désigne sous le nom de *colle de poisson* ou d'*ichthyocolle,* n'est autre chose que la membrane interne de la vessie natatoire de certaines variétés d'esturgeon très-communes en Russie.

§ 1549. A la gélatine, ainsi qu'aux principes azotés, retirés du sang et de la chair des animaux, viennent se rattacher deux produits dont la constitution fort simple est aujourd'hui parfaitement connue, et qu'on peut en faire dériver très-facilement au moyen des réactifs, qui par une série de dédoublements tendent à les ramener à ces dernières formes, qui présentent plus de stabilité. Ces deux produits sont le *glycocolle* et la *leucine.*

GLYCOCOLLE, OU SUCRE DE GÉLATINE.

§ 1550. En faisant bouillir pendant plusieurs heures de la gélatine avec de l'acide sulfurique affaibli, neutralisant la liqueur avec de la craie, puis faisant évaporer le liquide filtré jusqu'à consistance de sirop, Braconnot obtint une substance cristallisée, douée d'une saveur douce et sucrée, à laquelle il donna le nom de *sucre de gélatine,* qu'on a remplacé depuis par celui de *glycocolle.* L'action des alcalis, potasse ou soude, sur la gélatine conduirait au même résultat.

Depuis cette époque, M. Dessaignes a découvert un moyen plus simple de préparation, qui fournit en outre cette substance dans un plus grand état de pureté. Celui-ci consiste à faire bouillir l'acide hippurique avec une dissolution concentrée d'acide chlorhydrique. Ce dernier, fixant dans cette circonstance 2 équivalents d'eau, se transforme, en effet, en acide benzoïque et glycocolle, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{18}H^{9}AzO^{6}}_{\text{Ac. hippurique}} + 2HO = \underbrace{C^{4}H^{5}AzO^{4}}_{\text{Glycocolle.}} + \underbrace{C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{Ac. benzoïque.}}$$

M. Strecker s'est également procuré le glycocolle par le dédoublement de l'un des principes immédiats de la bile, l'acide cholique, sous l'influence des alcalis. En effet, on a

$$\underbrace{C^{52}H^{43}AzO^{12}}_{\text{Ac. cholique.}} + 2HO = \underbrace{C^{4}H^{5}AzO^{4}}_{\text{Glycocolle.}} + \underbrace{C^{48}H^{40}O^{10}}_{\text{Ac. cholalique.}}.$$

§ 1551. Quelle que soit la méthode qu'on ait employée pour sa préparation, le glycocolle affecte la forme de prismes aplatis ou de tables groupées ensemble, qui présentent souvent un assez grand volume. Leur saveur est sucrée, ils sont peu solubles dans l'eau froide, et la dissolution ne fermente pas au contact de la levûre de bière. Il est insoluble dans l'éther, ainsi que dans l'alcool absolu.

Soumis à l'action de la chaleur, le glycocolle fond, puis brunit, dégage des gaz, des produits ammoniacaux, ainsi qu'un sublimé cristallin, et laisse un résidu de charbon. Fondu avec de l'hydrate de potasse, il laisse dégager beaucoup d'hydrogène et d'ammoniaque; le résidu contient du cyanure et de l'oxalate.

Les acides se combinent avec le glycocolle et donnent des produits nettement cristallisés; par une ébullition prolongée, ils le détruisent.

Un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse le décompose rapidement à la température de l'ébullition; il se dégage de l'acide carbonique et de l'acide cyanhydrique, ainsi que l'indique l'équation

$$C^{4}H^{5}AzO^{4} + 4O = 2CO^{2} + C^{2}AzH + 4HO.$$

Le glycocolle forme avec les bases des combinaisons qui s'obtiennent avec la plus grande facilité par l'ébullition de sa dissolution avec les différents oxydes métalliques. Leur composition est représentée par la formule générale

$$C^{4}H^{4}MAzO^{4}.$$

Le glycocolle se combine également avec un grand nombre de sels.

La composition du glycocolle est exprimée par la formule

$$C^{4}H^{5}AzO^{4}.$$

Si l'on connaissait l'aldéhyde méthylique, on la convertirait faci-

lement en glycocolle en employant un procédé calqué sur celui qui sert à produire l'alanine, et qui consiste à faire réagir sur l'aldéhyde vinique l'acide cyanhydrique et l'eau sous l'influence de l'acide chlorhydrique. On aurait, en effet,

$$C^2H^2O^2 + C^2AzH + 2\,HO = C^4H^5AzO^4.$$

LEUCINE.

§ 1532. A côté du glycocolle vient se placer un produit homologue qui dérive des matières albumineuses, de la même manière que le glycocolle dérive de la gélatine.

Nous avons vu précédemment que lorsqu'on abandonne la caséine à l'action de l'air et de l'eau, cette substance entre en fermentation, dégage une odeur très-fétide et donne une substance particulière, cristallisable, observée d'abord par Proust, et que Braconnot, qui plus tard en reprit l'étude, désigna sous le nom d'*aposépédine*.

Lorsqu'on fait bouillir de la fibrine avec de l'acide sulfurique étendu, ou bien qu'on fait agir la potasse caustique sur la fibrine, l'albumine ou la caséine, on obtient une matière cristallisable désignée sous le nom de *leucine*. L'analyse et l'examen des propriétés de ces deux corps ont démontré qu'il existe entre eux l'identité la plus complète.

La leucine, produite soit par la putréfaction des matières animales, soit par l'action des acides et des alcalis sur les mêmes substances, peut s'obtenir par d'autres réactions beaucoup plus simples qui vont nous éclairer sur sa véritable nature et nous démontrer qu'elle est homologue du glycocolle et de l'alanine.

La leucine peut, en effet, se produire à la manière de cette dernière substance par l'action de l'acide cyanhydrique sur l'aldéhyde valérique; en effet, on a

$$C^{10}H^{10}O^2 + C^2AzH + 2\,HO = C^{12}H^{13}AzO^4.$$

A l'état de pureté, la leucine se présente sous la forme de paillettes nacrées, douces au toucher, plus légères que l'eau, présentant la plus grande ressemblance avec la cholestérine. Peu soluble dans l'eau froide, elle se dissout aisément dans l'eau bouillante;

peu soluble dans l'alcool ordinaire, elle l'est moins encore dans l'alcool absolu; elle est insoluble dans l'éther.

Elle se sublime à 170 degrés, sans fondre et en donnant des flocons qui présentent l'aspect de la neige; elle se dissout dans les acides et forme des combinaisons cristallisables; elle se combine également avec les bases et les sels à la manière du glycocolle.

Maintenue en fusion avec son poids de potasse caustique, jusqu'à ce que l'ammoniaque qu'elle dégage soit mêlée d'hydrogène libre, la leucine se transforme en valérate de potasse.

Lorsqu'on la fait bouillir avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, elle se dédouble en donnant du valéronitryle, de l'acide carbonique et de l'eau. C'est ce qu'indique l'équation suivante :

$$C^{12}H^{13}AzO^{4} + 4O = C^{10}H^{9}Az + 2CO^{2} + 4HO.$$

L'acine nitreux la décompose à la manière du glycocolle.

La composition de la leucine est exprimée par la formule

$$C^{12}H^{13}AzO^{4}.$$

Nous connaissons donc jusqu'à présent une série de corps homologues doués de fonctions chimiques toutes semblables dont le premier terme est encore inconnu; cette série peut se représenter par les formules

	$C^{2}H^{3}AzO^{4}$?
Glycocolle..........	$C^{4}H^{5}AzO^{4}$,
Alanine.............	$C^{6}H^{7}AzO^{4}$,
	$C^{8}H^{9}AzO^{4}$?
	$C^{10}H^{11}AzO^{4}$?
Leucine.............	$C^{12}H^{13}AzO^{4}$.
....	....

Il est probable qu'à chaque aldéhyde correspond un composé de cette forme.

§ 1553. Le glycocolle et ses homologues, qui prennent ainsi naissance par l'accouplement des aldéhydes, de l'acide cyanhydrique et de l'eau, peuvent s'obtenir par une autre méthode qui conduit à les considérer comme de véritables acides amidés d'une nature particulière, dérivant de l'acide normal par la substitution de 1 molécule d'amidogène à 1 molécule d'hydrogène.

L'hydrogène, à l'égard duquel la substitution s'est opérée, n'étant pas celui que les métaux peuvent déplacer, les nouveaux composés possèdent encore la propriété de s'unir aux bases; mais le remplacement de l'hydrogène par l'amidogène imprimant à ces composés des propriétés basiques, ils forment avec les acides des sels bien définis. De là les caractères mixtes que nous présentent ces composés qui sont à la fois susceptibles de se comporter comme des acides et de jouer le rôle de véritables alcaloïdes.

Tels sont les résultats que j'ai mis en lumière dans un travail que j'ai publié sur les acides amidés, et dans lequel j'ai fait voir que la réaction de l'acide monochloracétique sur l'ammoniaque engendrait un produit entièrement identique au glycocolle; c'est ce qu'exprime l'équation

$$\underbrace{C^4H^3ClO^4}_{\text{Acide monochloracétique.}} + 2AzH^3 = ClH,\ AzH^3 + \underbrace{C^4H^3(AzH^2)O^4}_{\text{Acide acétamique (glycocolle).}}.$$

Les différents acides monochlorés de cette série donnent naissance à des composés analogues :

$$C^{2m}H^{2m-1}ClO^4 + 2AzH^3 = ClH,\ AzH^3 + C^{2m}H^{2m-1}(AzH^2)O^4.$$

Les acides monochlorés du groupe benzoïque, traités par l'ammoniaque ou les acides mononitrés de cette série, réduits par l'acide sulfhydrique, donnent naissance à des acides amidés, dont la constitution est analogue à celle des précédents, et qui présentent un ensemble de propriétés entièrement comparables à celles que nous offre le glycocolle. C'est ainsi que l'acide benzamique et ses homologues, qui se combinent avec les bases et forment des sels bien définis, s'unissent aux divers acides en donnant naissance à des combinaisons cristallisables. Ces exemples, qui nous démontrent la possibilité d'obtenir une même substance par des méthodes très-diverses, nous prouvent bien évidemment qu'il est impossible d'établir de formule rationnelle à l'égard de ces composés.

PRINCIPES IMMÉDIATS DE LA BILE.

§ 1554. La bile est un liquide visqueux, sécrété par le foie et recueilli dans un réservoir particulier, d'où il est déversé dans la partie de l'intestin qui suit immédiatement l'estomac.

Ce liquide présente tantôt une couleur d'un vert jaunâtre, tantôt d'un vert brun. Son odeur toute spéciale est nauséabonde. Sa saveur, d'abord amère, présente un arrière-goût douceâtre. Tantôt elle présente une réaction acide et alcaline, tantôt elle est complétement neutre. Exposé à l'air, ce liquide s'altère et se décompose promptement d'une manière complète.

La bile renferme des produits nombreux et des plus intéressants, qui ont été étudiés avec le plus grand soin dans ces derniers temps par M. Strecker. Les principaux produits contenus dans la bile peuvent se formuler de la manière suivante:

Acide taurocholique.........	$C^{52}H^{45}AzS^{2}O^{14}$,
Acide cholique.............	$C^{52}H^{43}AzO^{12}$,
Acide hyocholique..........	$C^{54}H^{43}AzO^{10}$.

Nous allons examiner ces différents produits d'une manière sommaire, et surtout au point de vue des métamorphoses qu'ils sont susceptibles d'éprouver de la part des réactifs.

ACIDE TAUROCHOLIQUE.

§ 1555. Cet acide se rencontre en très-faible proportion dans la bile de bœuf, et constitue presque exclusivement la bile de la plupart des poissons. Dans l'un et l'autre cas, cet acide se trouve combiné à la soude.

Pour l'en extraire, on ajoute de l'acétate neutre de plomb à la bile, tant qu'il se forme un précipité, on filtre, puis on ajoute à la liqueur filtrée du sous-acétate de plomb, jusqu'à ce que le précipité parfaitement blanc présente une consistance emplastique; on lave ce précipité, on le met en suspension dans l'eau, puis on le décompose par l'acide sulfhydrique. On obtient de la sorte du sulfure de plomb insoluble et de l'acide taurocholique, qui reste dissous dans le liquide; on filtre, on évapore, et l'on obtient finalement une poudre blanche ne présentant aucun indice de cristallisation.

L'acide taurocholique éprouve, de la part des dissolutions alcalines bouillantes, un dédoublement fort remarquable. Il se transforme en effet, en fixant 2 équivalents d'eau, en acide cholalique et en taurine, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{52}H^{45}AzS^{2}O^{14}}_{\text{Ac. taurocholique.}} + 2\,HO = \underbrace{C^{48}H^{40}O^{10}}_{\text{Ac. cholalique.}} + \underbrace{C^{4}H^{7}AzS^{2}O^{6}}_{\text{Taurine.}}.$$

La composition de l'acide taurocholique est exprimée par la formule

$$C^{52}H^{45}AzS^{2}O^{14}.$$

ACIDE CHOLIQUE.

§ 1556. Cet acide, uni à la soude, forme la partie essentielle de la bile de bœuf. Pour l'en séparer, on verse dans de la bile récente de l'acétate de plomb, qui forme un abondant précipité. On fait bouillir ce dernier avec de l'alcool à $\frac{85}{100}$, puis on filtre la liqueur bouillante, de manière à obtenir une solution assez concentrée pour se troubler par le refroidissement. On fait traverser la liqueur chaude par un courant d'acide sulfhydrique ; on sépare le sulfure de plomb par le filtre, et on lave avec beaucoup d'eau ; quand le liquide commence à se troubler, on cesse les additions d'eau et on abandonne la liqueur au repos. Au bout de quelques heures, celle-ci se trouve remplie de cristaux qu'on jette sur un filtre et qu'on lave à l'eau froide. On le débarrasse d'un autre acide qui l'accompagne en petite quantité, en le traitant par de l'eau bouillante, qui ne dissout que l'acide cholique et l'abandonne par le refroidissement sous la forme de cristaux. Ainsi préparé, l'acide cholique affecte la forme d'aiguilles fines, blanches, volumineuses, qui par la dessiccation prennent un aspect soyeux. Une partie de cet acide exige 300 parties d'eau froide pour se dissoudre et une quantité trois fois moindre environ d'eau bouillante. Il se dissout facilement dans l'alcool ; cette dissolution fournit par l'évaporation au bain-marie un résidu d'apparence résineuse. La dissolution alcoolique étant mélangée avec de l'eau, prend un aspect laiteux et laisse bientôt après déposer de fines aiguilles.

L'acide cholique se dissout facilement dans une solution aqueuse d'ammoniaque, ainsi que dans les dissolutions étendues de potasse,

de soude et de baryte ; on obtient de la sorte des combinaisons qui fournissent des cristaux très-nets. Par l'ébullition avec des lessives alcalines un peu concentrées, l'acide cholique se dédouble, à la manière de l'acide taurocholique, en acide cholalique et en glycocolle, en fixant 2 équivalents d'eau ; c'est ce qu'exprime l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{52}H^{43}AzO^{12}}_{\text{Acide cholique.}} + 2\,HO = \underbrace{C^{48}H^{40}O^{10}}_{\text{Ac. cholalique.}} + \underbrace{C^{4}H^{5}AzO^{4}}_{\text{Glycocolle.}}.$$

Les acides sulfurique et chlorhydrique concentrés dissolvent facilement l'acide cholique à la température ordinaire, sans lui faire éprouver d'altération. Fait-on bouillir ces dissolutions, l'acide cholique perd 2 équivalents d'eau, se transformant de cette façon en un nouvel acide qu'on désigne sous le nom d'*acide cholonique*. Cette réaction s'exprime au moyen de l'équation

$$C^{52}H^{43}AzO^{12} = 2\,HO + C^{52}H^{41}AzO^{10}.$$

Lorsqu'on maintient l'ébullition avec l'acide chlorhydrique pendant très-longtemps, on obtient d'abord de l'acide choloïdique et du glycocolle ; l'acide choloïdique se transforme à son tour en un produit complétement insoluble dans l'alcool froid, connu sous le nom de *dislysine*.

La formation de ces différents produits peut s'expliquer au moyen des équations suivantes :

$$\underbrace{C^{52}H^{43}AzO^{12}}_{\text{Acide cholique.}} = \underbrace{C^{48}H^{38}O^{8}}_{\text{Ac. choloïdique.}} + \underbrace{C^{4}H^{5}AzO^{4}}_{\text{Glycocolle.}}$$

et

$$\underbrace{C^{52}H^{43}AzO^{12}}_{\text{Acide cholique.}} = \underbrace{C^{48}H^{36}O^{6}}_{\text{Dyslysine.}} + \underbrace{C^{4}H^{5}AzO^{4}}_{\text{Glycocolle.}} + 2\,HO.$$

L'acide cholique est un acide monobasique, qui forme avec les bases des sels susceptibles de cristalliser avec facilité.

La portion de l'acide cholique impur qui a refusé de se dissoudre dans l'eau bouillante, se compose de tables hexagones d'apparence nacrée ; ce produit, qui ne diffère de l'acide cholique que par l'aspect et la solubilité, mais dont la composition est exactement la même, a reçu le nom d'*acide paracholique*.

ACIDE HYOCHOLIQUE.

§ 1557. Ce produit forme, à l'état de combinaison avec la soude, la partie principale de la bile de porc. Pour l'en isoler, on ajoute à la bile fraîche des cristaux de sulfate de soude, et l'on expose ce mélange au bain de sable pendant plusieurs heures. A mesure que le sulfate de soude se dissout, l'hyocholate de soude se précipite, entraînant du mucus et de la matière colorante jaune. Lorsque la liqueur est complétement refroidie, on jette le précipité sur un filtre, on le lave avec une dissolution de sulfate de soude, on le dessèche et on le reprend par l'alcool bouillant, qui ne dissout que l'hyocholate de soude. En versant de l'acide sulfurique dilué dans la dissolution d'hyocholate de soude, on obtient un précipité qu'on lave à l'eau et qu'on reprend par de l'alcool.

L'acide hyocholique, à l'état de pureté, se présente sous la forme d'une matière résineuse blanche, fusible dans l'eau bouillante. Il est fort peu soluble dans l'eau, à laquelle il communique néanmoins une réaction acide; il est entièrement insoluble dans l'éther. Il forme avec les bases des sels qui, pour la plupart, ne cristallisent pas. L'acide hyocholique éprouve de la part des réactifs des modifications analogues à celles que présente l'acide cholique; c'est ce qu'indiquent les équations suivantes :

$$\underbrace{C^{54}H^{43}AzO^{10}}_{\text{Acide hyocholique.}} + 2\,HO = \underbrace{C^{50}H^{40}O^{8}}_{\text{Acide hyocholalique.}} + \underbrace{C^{4}H^{5}AzO^{4}}_{\text{Glycocolle.}}$$

et

$$\underbrace{C^{54}H^{43}AzO^{10}}_{\text{Ac. hyocholique.}} = \underbrace{C^{50}H^{38}O^{6}}_{\text{Hyodislysine.}} + \underbrace{C^{4}H^{5}AzO^{10}}_{\text{Glycocolle.}}.$$

ACIDE CHOLALIQUE.

§ 1558. Ce produit, qui prend naissance par l'action des alcalis sur les acides cholique et taurocholique, se présente sous deux formes cristallines parfaitement distinctes, suivant qu'il se dépose d'une dissolution alcoolique ou d'une dissolution éthérée. Cristallisé dans l'alcool, il se présente sous la forme de tétraèdres; dans l'autre cas, il affecte la forme de tables rhombes.

L'acide cholalique se convertit à 200 degrés en acide choloïdique

et à 290 degrés en dislysine, en perdant les éléments de l'eau; en effet, on a

$$\underbrace{C^{48}H^{40}O^{10}}_{\text{Ac. cholalique.}} - 2HO = \underbrace{C^{48}H^{38}O^{8}}_{\text{Ac. choloïdique.}}$$

et

$$\underbrace{C^{48}H^{40}O^{10}}_{\text{Ac. cholalique.}} - 4HO = \underbrace{C^{48}H^{36}O^{6}}_{\text{Dyslysine.}}.$$

Soumis à la distillation, l'acide cholalique fournit une huile jaunâtre, en laissant un faible résidu charbonneux. Cet acide forme avec les bases des sels dont quelques-uns sont susceptibles de cristalliser.

La composition de l'acide cholalique est exprimée par la formule

$$C^{48}H^{40}O^{10}.$$

ACIDE CHOLOÏDIQUE.

§ 1559. Cet acide est solide, blanc, insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther; il fond dans l'eau bouillante sans s'y dissoudre sensiblement. Il se combine avec les bases et décompose les carbonates; il se convertit à 290 degrés en dislysine en perdant 2 équivalents d'eau.

La composition de l'acide choloïdique est représentée par la formule

$$C^{48}H^{38}O^{8}.$$

TAURINE.

§ 1560. Ce produit résulte de la métamorphose de l'acide taurocholique sous l'influence des alcalis bouillants. On l'obtient en faisant bouillir la bile avec un excès d'acide chlorhydrique, filtrant, ajoutant à la liqueur cinq à six fois son poids d'alcool bouillant et laissant refroidir; la taurine se prend par le refroidissement en cristaux radiés. On la purifie en la redissolvant dans l'eau bouillante, d'où elle se dépose par le refroidissement sous la forme de cristaux volumineux.

La taurine affecte la forme de prismes incolores et transparents. Les cristaux croquent sous la dent et possèdent une saveur piquante. Ils sont parfaitement neutres et ne s'altèrent pas à 100 de-

grés. Une température de 220 à 230 degrés ne les altère même pas. A la distillation sèche, ils éprouvent une décomposition complète, donnent une huile brune empyreumatique, un liquide jaune renfermant des sels ammoniacaux qui rougit fortement les sels de peroxyde de fer, et laissent un résidu de charbon.

Elle est soluble dans l'eau, mieux à chaud qu'à froid. Elle est presque insoluble dans l'alcool absolu. L'acide sulfurique, l'acide azotique et l'eau régale ne l'altèrent pas, même à la température de l'ébullition; sa composition est exprimée par la formule

$$C^4H^7AzS^2O^6.$$

L'iséthionate d'ammoniaque ne différant de la taurine que par les éléments de 2 équivalents d'eau, comme l'exprime l'équation

$$\underbrace{C^4H^5S^2O^7, AzH^4O}_{\text{Iséthionate d'ammoniaque.}} = \underbrace{C^4H^7AzS^2O^6}_{\text{Taurine.}} + 2HO,$$

M. Strecker a pensé qu'en soumettant ce sel à l'action d'une température convenable il pourrait se convertir en taurine; c'est ce que l'expérience a pleinement réalisé. Si l'on maintient, en effet, le sel précédent pendant quelque temps à la température de 220 degrés, il perd 10 à 12 pour 100 d'eau, laissant un résidu jaunâtre qui, purifié par l'alcool et l'eau, donne de magnifiques cristaux qui présentent l'identité la plus complète avec la taurine naturelle. Ce mode de reproduction de la taurine est fort remarquable et rend parfaitement compte de sa constitution, mais ne nous laisse guère prévoir comment elle a pu prendre naissance au sein de l'organisme vivant.

MM. Valenciennes et Fremy ont signalé tout récemment l'existence de ce produit dans les muscles des mollusques.

CHOLESTÉRINE.

§ 1561. Cette substance, dont M. Chevreul a signalé l'existence dans la bile normale de l'homme et de plusieurs animaux, se rencontre dans le sang, dans le cerveau, dans le jaune d'œuf, et forme la presque totalité des calculs biliaires. C'est de ces derniers qu'on la retire en les faisant bouillir avec de l'alcool et du charbon animal. Par le refroidissement, la cholestérine se dépose sous la

forme de lamelles d'apparence nacrée, qui sont plus légères que l'eau.

La cholestérine est blanche, dépourvue d'odeur et de saveur, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, mais très-soluble dans l'alcool bouillant, d'où elle se dépose par le refroidissement sous la forme de lames cristallines. Elle se dissout dans l'éther, l'esprit-de-bois, l'essence de térébenthine, ainsi que dans les huiles grasses ; elle fond à 137 degrés en un liquide incolore, qui se prend par le refroidissement en une masse feuilletée.

Soumise à la distillation, la cholestérine se décompose partiellement en donnant des produits huileux, des matières solides et des gaz.

La potasse bouillante n'attaque pas la cholestérine, mais la chaux potassée l'attaque à 250 degrés ; de l'hydrogène se dégage en abondance, et l'on obtient une matière grasse particulière.

Soumise à la distillation avec de l'acide phosphorique anhydre ou de l'acide sulfurique au maximum de concentration, la cholestérine se décompose en donnant naissance à des carbures d'hydrogène.

L'acide azotique attaque la cholestérine et la transforme en différents produits, qui n'ont pas été suffisamment étudiés.

La composition de la cholestérine est représentée par la formule

$$C^{52}H^{44}O^{2} + 2HO.$$

Les carbures d'hydrogène résultant de l'action de l'acide phosphorique anhydre sur la cholestérine, sont représentés par la formule

$$C^{52}H^{42}.$$

Leur formation s'explique au moyen de l'équation

$$C^{52}H^{44}O^{2} = C^{52}H^{42} + 2HO.$$

ACIDE LITHOFELLIQUE.

§ 1562. Ce composé forme la presque totalité des *bézoards orientaux*. Pour l'en extraire, il suffit de les faire bouillir avec de l'alcool. La dissolution laisse déposer, par le refroidissement, des croûtes cristallines plus ou moins fortement colorées. On le purifie en le faisant redissoudre dans de l'alcool, auquel on ajoute du

charbon animal. L'acide lithofellique se dépose alors sous la forme de petits prismes rhomboïdaux.

Cet acide fond à 205 degrés et se prend par le refroidissement en une masse cristalline. Si l'on chauffe un peu plus fortement, il donne une masse transparente et amorphe, mais dont la composition est exactement la même.

Soumis à la distillation sèche, il perd 2 équivalents d'eau et se transforme en une huile acide, qu'on désigne sous le nom d'*acide pyrolithofellique*.

La composition de l'acide lithofellique est exprimée par la formule

$$C^{40}H^{36}O^{8}.$$

PRINCIPES IMMÉDIATS AZOTÉS DE L'URINE.

§ 1563. L'urine des divers animaux contient différents principes cristallisables et bien définis que nous allons successivement passer en revue. La plupart de ces curieux composés peuvent s'obtenir artificiellement, à l'aide de procédés très-simples doués d'une identité complète avec ceux qui se sont formés sous l'influence de la force vitale.

Tandis que les matières organiques ternaires se brûlent dans l'économie vivante pour donner finalement naissance à de l'acide carbonique et à de la vapeur d'eau, les matières azotées éprouvent une décomposition telle, que l'azote se retrouve presque en entier dans l'urée et l'acide urique qui font partie de l'urine de tous les carnivores.

Chez les animaux à sang chaud l'urée prédomine; chez les animaux à sang froid on ne retrouve presque que de l'acide urique.

Nous ne reviendrons pas ici sur l'urée dont je vous ai décrit les caractères physiques et les propriétés fondamentales, dans le chapitre soixante-troisième; mais nous entrerons dans quelques détails sur deux autres produits qui sont remarquables en raison des métamorphoses qu'on peut leur faire éprouver. Ces deux composés sont l'*acide hippurique* et l'*acide urique*.

ACIDE HIPPURIQUE.

§ 1564. Cet acide, signalé successivement par Rouelle, Fourcroy et Vauquelin dans l'urine des herbivores, fut étudié d'une manière approfondie par M. Liebig, qui en a fait connaître la véritable nature. Ce dernier a reconnu que non-seulement cet acide existe dans l'urine de ces animaux, mais qu'on le rencontre encore dans l'urine humaine, et notamment dans le cas de l'ingestion de substances renfermant de l'acide benzoïque ou ses analogues, ou du moins capables de le fournir.

C'est à l'état de sel de soude ou d'ammoniaque que l'acide hippurique se trouve dans l'urine. Pour l'en extraire, on évapore ce liquide jusqu'au huitième de son volume environ, puis on y verse un léger excès d'acide chlorhydrique; on voit bientôt se séparer un corps cristallin de couleur jaunâtre, qui constitue l'acide impur. Pour le purifier, on le fait bouillir avec un lait de chaux, on précipite le liquide filtré par un excès de carbonate de potasse ou de soude, on fait bouillir, on filtre et l'on décompose de nouveau par un sel de chaux. On verse enfin dans la liqueur filtrée de l'acide chlorhydrique. Le carbonate de chaux entraîne, en se précipitant, la matière colorante d'une manière tellement complète, que l'acide hippurique s'obtient d'une blancheur parfaite.

La quantité d'acide hippurique contenu dans les urines des différents herbivores présente d'assez grandes variations.

M. Dessaignes a reproduit tout récemment l'acide hippurique en faisant réagir le chlorure de benzoïle sur le glycocolle zincique dans un tube fermé à 120 degrés ou par un contact prolongé à la température ordinaire. C'est ce qu'exprime l'équation

$$\underbrace{C^{14}H^{5}ClO^{2}}_{\text{Chlorure de benzoïle.}} + \underbrace{C^{4}A^{4}ZnAzO^{4}}_{\text{Glycocolle zincique.}} = ZnCl + \underbrace{C^{18}H^{9}AzO^{6}}_{\text{Acide hippurique.}}.$$

§ 1565. A l'état de pureté, cet acide cristallise en gros prismes blancs et transparents, terminés par des sommets dièdres. Leur pesanteur spécifique est de 1,308. Ils ont une saveur légèrement amère et rougissent fortement le tournesol. Ils exigent 600 parties d'eau froide pour se dissoudre; l'eau bouillante et l'alcool les dis-

solvent facilement; l'éther n'en dissout que des traces, ce qui permet de le séparer de l'acide benzoïque.

Lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il fond d'abord et se décompose en donnant une substance rougeâtre, d'apparence résineuse, ainsi qu'un abondant résidu de charbon; on obtient en outre un sublimé d'acide benzoïque, du benzonitryle et de l'acide cyanhydrique.

Distillé avec trois ou quatre fois son poids de chaux, il donne un résidu de carbonate, et l'on obtient de l'ammoniaque ainsi qu'une huile odorante, qui paraît être de la benzine.

L'acide chlorhydrique concentré et bouillant dissout de grandes quantités d'acide hippurique. Si l'on maintient l'ébullition pendant quelque temps, ce dernier se dédouble en acide benzoïque et glycocolle, en fixant 2 équivalents d'eau. C'est ce qu'exprime l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{18}H^{9}AzO^{6}}_{\text{Acide hippurique.}} + 2\,HO = \underbrace{C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{Acide benzoïque.}} + \underbrace{C^{4}H^{5}AzO^{4}}_{\text{Glycocolle.}}.$$

L'acide sulfurique étendu et bouillant, l'acide azotique, l'acide phosphorique et l'acide oxalique lui-même produisent le même dédoublement.

Bouilli pendant quelque temps avec une dissolution de potasse ou de soude caustique, l'acide hippurique se convertit pareillement en benzoate et glycocolle.

L'acide hippurique se dédouble également en présence de certains ferments qu'on rencontre notamment dans l'urine, en donnant encore naissance à de l'acide benzoïque.

Un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse décompose rapidement l'acide hippurique à la température de l'ébullition; de l'acide carbonique se dégage, et la liqueur bouillante laisse déposer par le refroidissement une abondante cristallisation d'acide benzoïque, tandis qu'elle retient en dissolution du sulfate d'ammoniaque et du sulfate de protoxyde de manganèse.

Le peroxyde de plomb décompose l'acide hippurique en dissolution dans l'eau à la température de l'ébullition; de l'acide carbonique se dégage, et l'on obtient de la benzamide.

L'acide azoteux produit par sa réaction sur l'acide hippurique

un dégagement d'azote, ainsi qu'un acide de composition ternaire, auquel on donne le nom d'*acide benzoglycollique*. La formation de ce produit s'explique au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^{18}H^{9}AzO^{6}}_{\text{Acide hippurique.}} + AzO^{3} = \underbrace{C^{18}H^{8}O^{8}}_{\text{Acide benzo-glycollique.}} + HO = 2\,Az.$$

La meilleure méthode dont on puisse faire usage pour la préparation de cet acide, consiste à former une bouillie claire avec de l'acide hippurique en poudre et de l'acide azotique du commerce et à y faire passer un courant de bioxyde d'azote. Lorsque le dégagement de ces gaz n'est pas trop rapide, il est absorbé tout entier, et l'on voit se dégager du sein du mélange de petites bulles d'azote; l'opération exige cinq à six heures pour être complète. On recueille le précipité, on le lave à l'eau froide, on neutralise par un lait de chaux, puis on décompose par l'acide chlorhydrique le benzoglycollate calcaire.

La composition de l'acide hippurique est représentée par la formule

$$C^{18}H^{9}AzO^{6}.$$

Les hippurates retiennent tous 1 équivalent d'eau et sont remarquables par leur belle cristallisation.

En faisant agir les chlorures de toluyle, de cumyle, etc., sur le glycocolle argentique, on obtient des homologues de l'acide hippurique.

ACIDE URIQUE.

§ 1566. Cet acide fait partie de la sécrétion urinaire d'un grand nombre d'animaux. On le rencontre dans les excréments des oiseaux, dans les urines boueuses des serpents, les excréments des vers à soie, et les calculs urinaires de l'homme.

Chez l'homme, l'acide urique est assez rare; on observe sa formation en quantité notable sous l'influence d'une nourriture azotée surabondante et par le défaut d'exercice.

L'acide urique s'extrait facilement soit des calculs urinaires, soit des excréments des serpents. On fait bouillir ces matières pulvérisées avec une lessive faible de potasse ou de soude caustique, on filtre la liqueur, puis on y ajoute de l'acide chlorhydrique.. Il

se dépose des flocons qui peu à peu se contractent et présentent l'aspect de petites paillettes brillantes.

Ainsi préparé, l'acide urique est anhydre. Lorsqu'on expose la dissolution d'un urate alcalin à une basse température, puis qu'on y ajoute de l'acide chlorhydrique, il se dépose des paillettes blanches qui contiennent 17,5 pour 100 d'eau.

L'acide urique anhydre est représenté par la formule

$$C^{10}Az^4H^4O^6.$$

L'acide hydraté est représenté par

$$C^{10}Az^4H^4O^6 + 2HO.$$

L'eau à 15 degrés n'en dissout que $\frac{1}{1250}$ de son poids et $\frac{1}{1150}$ à la température de l'ébullition.

Lorsqu'on traite l'acide urique par l'acide nitrique, on obtient des produits nombreux dont la nature varie avec la température et le degré de concentration de l'acide minéral, sur lesquels je vous donnerai tout à l'heure quelques détails.

La liqueur provenant de l'action de l'acide nitrique sur l'acide urique, étant concentrée, jouit de la propriété de développer une couleur rouge-pourpre, lorsqu'on la traite par l'ammoniaque. Ce caractère est mis à profit pour reconnaître des traces d'acide urique.

Soumis à la distillation en vases clos, l'acide urique se décompose; on trouve parmi les produits de cette décomposition de l'urée et de l'acide cyanurique.

Fondu avec de l'hydrate de potasse, il se décompose en donnant du carbonate de potasse, du cyanate de potasse et du cyanure de potassium.

L'acide urique mêlé à une quantité d'eau capable d'en faire une bouillie claire, étant chauffé avec du peroxyde de plomb en poudre fine, de l'acide carbonique se dégage, il se produit de l'oxalate de plomb, et la liqueur filtrée retient en dissolution de l'urée et de l'*allantoïne*. On a

$$\underbrace{C^{10}H^4Az^4O^6}_{\text{Acide urique.}} + 3H^2O + 2O = 2C^2O^3 + \underbrace{C^2O^2Az^2H^4}_{\text{Urée.}} + \underbrace{C^4O^3Az^2H^3}_{\text{Allantoïne.}}.$$

Les urates de potasse, de soude sont les seuls qui soient solubles dans l'eau.

Ces sels ont pour formule

$$C^{10}H^{4}Az^{4}O^{6}, KO \quad \text{et} \quad C^{10}H^{4}Az^{4}O^{6}, NaO.$$

§ 1567. Suivant M. Liebig il existerait dans l'urine du chien un acide différent de l'acide urique, auquel il donne le nom d'*acide cyanurénique*. Ce composé forme des aiguilles incolores très-fines, qui présentent un éclat soyeux et rougissent le tournesol.

Chauffé dans un petit tube, l'acide cyanurénique fond en un liquide brun et donne, par une plus forte chaleur, un sublimé cristallin blanc et soyeux, en ne laissant qu'un résidu de charbon insignifiant.

L'acide cyanurénique se distingue facilement de l'acide urique par sa solubilité dans l'acide chlorhydrique et les acides azotique et sulfurique étendus, qui le laissent déposer par le refroidissement sous la forme d'aiguilles raccourcies, douées de beaucoup d'éclat.

§ 1568. On rencontre dans la vessie de l'homme des calculs formés d'une matière à laquelle on a donné le nom d'*oxyde xanthique* et qui est représentée par la formule

$$C^{10}Az^{4}H^{4}O^{4}.$$

Celui-ci ne diffère, comme on le voit, de l'acide urique que par 2 molécules d'oxygène.

ALLANTOÏNE.

§ 1569. Cette substance, qu'on rencontre dans l'eau de l'amnios de la vache, et qu'on obtient facilement par l'action réciproque de l'acide urique et du peroxyde de plomb, cristallise en prismes blancs d'un éclat vitreux. Elle est insipide, sans action sur le tournesol; peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante.

Sous l'influence des dissolutions alcalines bouillantes, elle se convertit en acide oxalique et ammoniaque, ce qui s'explique facilement, cette substance pouvant être représentée par 2 équivalents d'oxalate d'ammoniaque anhydre, moins 3 atomes d'eau.

Chauffée légèrement avec de l'acide azotique ou chlorhydrique, l'allantoïne se change en urée et *acide allanturique* :

$$\underbrace{C^{8}H^{6}Az^{4}O^{6}}_{\text{Allantoïne.}} + 2HO = \underbrace{C^{2}H^{4}Az^{2}O^{2}}_{\text{Urée.}} + \underbrace{C^{6}H^{4}Az^{2}O^{6}}_{\text{Ac. allanturique.}}$$

La dissolution aqueuse de cette substance, étant chauffée à 140 degrés dans des tubes scellés à la lampe, se convertit comme précédemment en acide allanturique; seulement l'urée se trouve remplacée par les produits de sa décomposition, ammoniaque et acide carbonique.

L'acide sulfurique concentré décompose à chaud l'allantoïne avec formation d'acide carbonique, d'oxyde de carbone et d'ammoniaque. Les éléments de la vapeur aqueuse interviennent dans cette décomposition. On a

$$\underbrace{C^8H^6Az^4O^6}_{\text{Allantoïne.}} + 6HO = 4CO^2 + 4CO + 4AzH^3.$$

Lorsqu'on mêle une dissolution bouillante d'allantoïne avec une dissolution également bouillante d'azotate d'argent et qu'on ajoute de l'ammoniaque goutte à goutte, il se forme un précipité blanc d'allantoate d'argent,

$$C^8H^5AgAz^4O^6.$$

La composition de l'allantoïne est représentée par la formule

$$C^8H^6Az^4O^6.$$

ALLOXANE. — ALLOXANTINE. — ACIDE PARABANIQUE.

§ 1570. L'*alloxane* est l'un des produits de l'action de l'acide azotique sur l'acide urique. Pour la préparer, il faut ajouter à 1 partie d'acide urique 4 parties d'acide azotique de 1,4 à 1,5 de densité, par petites portions à la fois. L'acide urique se dissout avec effervescence; il est important de refroidir le mélange pour éviter une décomposition ultérieure. On voit bientôt se déposer des cristaux blancs dans la liqueur, qui finit par se prendre en masse; on décante alors et on purifie le produit par de nombreuses cristallisations dans l'eau bouillante.

Suivant M. Schlieper, il est préférable d'employer un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique.

La réaction s'exprime au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^{10}H^4Az^4O^6}_{\text{Acide urique.}} + 2HO + 2O = \underbrace{C^8H^2Az^2O^8}_{\text{Alloxane.}} + \underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urée.}}.$$

L'*alloxane* se sépare de ses dissolutions sous la forme de cris-

taux, qui peuvent acquérir quelquefois un volume très-considérable. Lorsque ce produit se sépare par refroidissement d'une dissolution saturée à chaud, on obtient des cristaux très-volumineux, contenant 8 équivalents d'eau de cristallisation, et qui s'effleurissent rapidement à l'air. Les cristaux qui se forment dans une dissolution chaude ne contiennent que 2 équivalents d'eau et ne s'effleurissent pas. Les premiers sont des prismes à base rectangulaire; les seconds sont des octaèdres rhomboïdaux.

L'alloxane est très-soluble dans l'eau, rougit les couleurs végétales et colore l'épiderme en pourpre en lui donnant une odeur nauséabonde.

La composition de l'alloxane est représentée par la formule

$$C^8H^2Az^2H^8.$$

§ 1571. L'alloxane se combine avec les bases; mais quand on essaye de la séparer de la combinaison, on obtient un corps acide, qui en diffère par la fixation de 2 équivalents d'eau; c'est ce qu'exprime l'équation

$$\underbrace{C^8H^2Az^2O^8}_{\text{Alloxane.}} + 2\,HO = \underbrace{C^8H^4Az^2O^{10}}_{\text{Acide alloxanique.}}.$$

Une dissolution chaude d'alloxane donne avec de l'eau de baryte un précipité d'*alloxanate* de cette base. Fait-on bouillir ce dernier pendant quelque temps au milieu de la liqueur, il se scinde en urée et en *mésoxalate de baryte;* c'est ce qu'exprime l'équation

$$\underbrace{C^8H^2Az^2O^8}_{\text{Alloxane.}} + 2\,BaO + 4\,HO = \underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urée.}} + \underbrace{C^6O^8\,2\,BaO}_{\text{Mesoxalate de baryte.}}.$$

Par ébullition avec du peroxyde de plomb, l'alloxane se décompose en dégageant de l'acide carbonique pur; on obtient un précipité d'oxalate de plomb, tandis que la liqueur retient en dissolution de l'urée. Ces résultats s'expliquent au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^8H^2Az^2O^8}_{\text{Alloxane.}} + 2\,PbO^2 + 2\,HO = \underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urée.}} + \underbrace{C^4O^6,\ 2\,PbO}_{\text{Oxalate de plomb.}} + 2\,CO^2.$$

L'acide sulfhydrique qu'on dirige à travers une dissolution d'alloxane le décompose; du soufre se dépose, et l'on obtient une

substance désignée sous le nom d'*alloxantine*, qui se sépare à l'état de cristaux tellement abondants, que le liquide se prend en une bouillie épaisse. La formation de l'alloxantine s'explique au moyen de l'équation

$$\underbrace{2(C^8H^2Az^2O^8)}_{\text{Alloxane.}} + 2SH = \underbrace{C^{16}H^4Az^4O^{14}}_{\text{Alloxantine.}} + 2HO + 2S.$$

Ce même produit s'obtient soit en plaçant des grenailles de zinc dans une dissolution d'alloxane acidulée par de l'acide chlorhydrique, soit en y ajoutant du protochlorure d'étain. Cette alloxantine, à son tour, se convertit en alloxane sous l'influence d'agents oxydants.

Lorsqu'on fait agir un grand excès d'acide sulfhydrique sur l'alloxane, cette substance devient acide; du soufre se dépose, et l'on obtient un produit désigné sous le nom d'*acide dialurique*.

La formation de ce produit s'explique à l'aide de l'équation

$$\underbrace{C^8H^2Az^2O^8}_{\text{Alloxane.}} + 2SH = \underbrace{C^8H^4Az^2O^8}_{\text{Acide dialurique.}} + 2S.$$

Sous la double influence de l'acide sulfureux et de l'ammoniaque, l'alloxane se change en acide thionurique, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$\underbrace{C^8H^2Az^2O^8}_{\text{Alloxane.}} + AzH^3 + 2SO^2 = \underbrace{C^8H^5Az^3S^2O^{12}}_{\text{Acide thionurique.}}.$$

L'alloxane donne, par son ébullition avec l'ammoniaque, une matière jaunâtre gélatineuse, renfermant un sel dont l'acide, désigné sous le nom d'*acide mycomélinique*, est représenté par la formule

$$C^8H^4Az^4O^4.$$

Enfin par un long contact avec l'acide azotique, l'alloxane se transforme en *acide parabanique*, ainsi que l'établit l'équation

$$\underbrace{C^8H^2Az^2O^8}_{\text{Alloxane.}} + O^2 = 2CO^2 + \underbrace{C^6H^2Az^2O^6}_{\text{Acide parabanique}}.$$

§ 1572. L'*alloxantine*, qu'on fait dériver facilement de l'alloxane par l'intervention d'agents réducteurs, se sépare de ses dissolutions

sous la forme de prismes rhomboïdaux obliques, légèrement colorés en jaune, durs et transparents. Ces cristaux renferment 6 équivalents d'eau de cristallisation, qu'ils ne perdent qu'à une température supérieure à 100 degrés. A peine soluble dans l'eau froide, cette substance se dissout en proportion assez notable dans l'eau bouillante, la solution rougit sensiblement la teinture de tournesol. Les agents oxygénants opèrent la conversion de l'alloxantine en alloxane.

La composition de l'alloxantine anhydre est représentée par la formule

$$C^{16}H^{4}Az^{4}O^{14}.$$

§ 1573. L'*acide parabanique* cristallise en prismes hexagones minces, transparents et incolores, et dont la saveur fortement acide rappelle celle de l'acide oxalique. L'eau le dissout en assez grande quantité; la solution n'éprouve aucune altération lorsqu'on la fait bouillir pendant quelque temps. Chauffé à 100 degrés, il prend une couleur rougeâtre, fond et se sublime en partie, tandis qu'une autre portion se décompose en dégageant des vapeurs cyanhydriques.

Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à la dissolution bouillante de cette substance, il se forme de l'oxalurate d'ammoniaque.

La composition de l'acide parabanique est exprimée par la formule

$$C^{6}H^{2}Az^{2}O^{6}.$$

ACIDE THIONURIQUE.

§ 1574. Ce composé prend naissance dans l'action simultanée de l'ammoniaque et de l'acide sulfureux sur l'alloxane. Il suffit de maintenir quelques instants, à la température de l'ébullition, un mélange de ces matières, pour qu'il se dépose par le refroidissement une quantité considérable de feuillets éclatants qui constituent le thionurate d'ammoniaque. Ce sel étant traité par une dissolution d'acétate de plomb, donne un précipité gélatineux qui se change par le refroidissement en fines aiguilles groupées concentriquement. Si l'on décompose le sel de plomb mis en suspension dans l'eau par un courant d'acide sulfhydrique, il se dépose du sulfure de plomb, tandis que le liquide retient l'acide thionurique

en dissolution. On en sépare ce dernier par l'évaporation sous la forme d'une masse cristalline formée d'aiguilles blanches très-fines.

La composition de l'acide thionurique est exprimée par la formule

$$C^8H^5Az^3O^8,\ 2SO^2.$$

La dissolution de cet acide se décompose par l'ébullition; de l'acide sulfurique prend naissance, et l'on obtient un dépôt de murexane : c'est ce qu'exprime l'équation

$$C^8H^5Az^3O^8,\ 2SO^2 + 2HO = C^8H^5Az^3O^6 + 2(SO^3,\ HO).$$

Une dissolution de thionurate acide d'ammoniaque se décompose pareillement à la température de l'ébullition, en produisant du sulfate d'ammoniaque et de l'acide dialurique, ainsi que l'exprime l'équation

$$\underbrace{C^8H^8Az^4O^8,\ 2SO^2}_{\text{Acide thionurique.}} + 4HO = 2(SO^3,\ AzH^4O) + \underbrace{C^8H^4Az^2O^8}_{\text{Acide dialurique.}}.$$

MUREXANE. — MUREXIDE.

§ 1575. Lorsqu'on mélange une solution de sel ammoniac avec une solution d'alloxantine, toutes deux privées d'air par l'ébullition, il se précipite des cristaux d'une substance qu'on désigne sous le nom de *murexane* ou de *dialuramide*, tandis que l'eau mère retient de l'alloxane et de l'acide chlorhydrique libre, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{16}H^4Az^4O^{14}}_{\text{Alloxantine.}} + ClHAzH^3 = \underbrace{C^8H^5Az^3O^6}_{\text{Murexane.}} + \underbrace{C^8H^2Az^2O^8}_{\text{Alloxane}} + ClH.$$

La murexane cristallise en longues aiguilles dures et brillantes. Elle est insoluble dans l'eau froide, et faiblement soluble dans l'eau bouillante, dont elle se sépare par le refroidissement.

Elle se dissout dans l'ammoniaque, les acides l'en précipitent sans altération. Lorsqu'on la fait bouillir avec cette substance, la liqueur prend d'abord une teinte jaunâtre, acquiert graduellement une couleur d'un pourpre foncé, et laisse bientôt déposer des aiguilles vertes à reflets métalliques, qu'on désigne sous le nom de *murexide*. Cette même transformation de la murexane en

murexide peut s'effectuer sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir l'ammoniaque; il suffit d'ajouter à l'eau des corps facilement réductibles, tels que des oxydes de mercure ou d'argent.

La réaction s'explique au moyen de l'équation

$$\underbrace{2(C^8H^5Az^3O^6)}_{\text{Murexane.}} + O^2 = 2HO + \underbrace{C^{16}H^8Az^6O^{12}}_{\text{Murexide.}}.$$

On obtient encore la murexide en grande abondance, en dissolvant la murexane dans l'ammoniaque et y ajoutant une dissolution d'alloxane. La liqueur prend bientôt une teinte pourpre et forme un abondant dépôt de murexide.

On peut également la préparer en versant goutte à goutte dans une dissolution presque bouillante d'alloxane une dissolution de carbonate d'ammoniaque; une vive effervescence se produit; bientôt la liqueur se colore en pourpre, et la murexide se dépose par le refroidissement.

Enfin, d'après MM. Liebig et Wöhler, la murexide prendrait encore naissance en faisant réagir 4 parties d'alloxantine, 7 d'alloxane, 240 d'eau et 80 de carbonate d'ammoniaque.

La murexide cristallise en prismes quadrilatères raccourcis, d'un vert doré magnifique présentant les reflets métalliques et la belle couleur verte des ailes de cantharides; elle est peu soluble dans l'eau, qu'elle colore cependant en pourpre magnifique; elle est insoluble dans l'alcool et l'éther.

La murexide se dissout dans la potasse caustique, en prenant une belle couleur bleue tout à fait caractéristique. Si l'on chauffe ce mélange jusqu'à ce que la coloration ait disparu, puis qu'on sature par l'acide sulfurique faible, il se précipite des paillettes de murexane.

L'acide azotique convertit la murexide en alloxane.

La composition de la murexide est exprimée par la formule

$$C^{16}H^8Az^6O^{12} + 2HO.$$

Depuis quelques années la murexide est employée par les teinturiers pour fixer sur les étoffes une couleur d'un violet très-riche.

ACIDE MÉSOXALIQUE.

§ 1576. Lorsqu'on verse goutte à goutte dans une solution d'alloxane une dissolution bouillante d'acétate de plomb, cette substance se scinde en urée que l'eau retient en dissolution, tandis qu'il se dépose une poudre blanche qui n'est autre qu'un sel de plomb formé par un acide exempt d'azote. Ce sel, bien lavé, puis traité par l'acide sulfhydrique, donne du sulfure de plomb insoluble, tandis que l'acide mis en liberté se dissout et peut être isolé par l'évaporation de la liqueur. Cet acide, en raison des analogies qu'il présente avec l'acide oxalique, a reçu le nom d'*acide mésoxalique*.

Sa formation dans les circonstances précédentes peut s'expliquer au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^8H^2Az^2O^8}_{\text{Alloxane}} + 4HO = \underbrace{C^6H^2O^{10}}_{\text{Ac. mésoxalique.}} + \underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urée.}}.$$

L'acide mésoxalique cristallise en prismes incolores; sa dissolution, qui rougit fortement le tournesol, peut être maintenue quelque temps en ébullition sans se décomposer. Le sel ammoniacal forme des précipités dans les dissolutions de chaux, de baryte et de strontiane; ces précipités se dissolvent dans les acides et dans un excès d'eau.

Le *mésoxalate de baryte* cristallise en feuillets minces. Une température supérieure à 100 degrés le décompose.

Le *mésoxalate de chaux* cristallise en tables, il est beaucoup plus soluble que le précédent. Il retient 4 équivalents d'eau. Ce sel résiste à la température de 140 degrés.

Le *mésoxalate d'argent* forme un précipité jaune qui noircit promptement et se réduit par la chaleur en produisant une vive effervescence.

La composition de l'acide mésoxalique est représentée par la formule

$$C^6H^2O^{10}.$$

PRINCIPES IMMÉDIATS DE LA CHAIR DES ANIMAUX.

CRÉATINE.

§ 1577. Lorsqu'on épuise la chair des animaux par l'eau froide, on obtient un produit cristallisable, observé par M. Chevreul, il y a plus de vingt ans, et que M. Liebig a récemment étudié d'une manière approfondie. Ce composé tend à se dédoubler sous diverses influences en des composés nombreux parfaitement définis.

Pour obtenir la créatine, on épuise à l'eau froide la chair d'animaux récemment tués et hachée aussi fin que possible. En chauffant ce liquide, l'albumine se coagule sans que sa couleur change; ce n'est que par l'ébullition que la matière colorante se trouve détruite. Le liquide filtré rougit fortement le tournesol et fournit de la créatine par l'évaporation.

La quantité de créatine contenue dans les diverses espèces de viandes est très-variable; ainsi la chair de poule est celle qui paraît en contenir le plus; viennent ensuite le cheval, le renard, le chevreuil, le cerf, le lièvre, le bœuf, le mouton, le porc, le veau et le poisson. C'est surtout le cœur qui fournit à poids égal la plus forte proportion de créatine.

Le tableau suivant, tiré des Mémoires de MM. Liebig et Grégory, vous donnera du reste une idée de ces proportions.

	PROPORTION DE CRÉATINE POUR 1000 PARTIES.		
	LIEBIG.	GRÉGORY.	
Poulet	3,20	3,21	2,9
Cœur de bœuf	"	1,375	1,418
Morue	"	0,935	"
Pigeon	"	0,825	"
Cheval	0,72	"	"
Bœuf	0,697	"	"
Raie	"	0,607	"

§ 1578. A l'état de pureté, la créatine est incolore, insipide, neutre aux réactifs colorés. Elle cristallise en prismes parfaitement limpides; les cristaux possèdent une densité de 1,34 à 1,35.

Elle exige 74 parties d'eau pour se dissoudre à la température ordinaire; elle est très-soluble, au contraire, dans l'eau bouillante, qui la laisse déposer par le refroidissement sous la forme de fines aiguilles.

Les acides étendus n'exercent aucune action sur la créatine, mais en présence des acides concentrés, tels que l'acide sulfurique, cette substance se transforme en *créatinine*, avec élimination de 2 équivalents d'eau; c'est ce qu'exprime l'équation

$$\underbrace{C^8H^9Az^3O^4}_{\text{Créatine.}} = \underbrace{C^8H^7Az^3O^2}_{\text{Créatinine}} + 2HO.$$

Une ébullition prolongée dans l'eau de baryte dédouble la créatine en urée et en sarcosine, ainsi que l'exprime l'équation

$$\underbrace{C^8H^9Az^3O^4}_{\text{Créatine.}} + 2HO = \underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urée.}} + \underbrace{C^6H^7AzO^4}_{\text{Sarcosine.}}.$$

La composition de la créatine est représentée par la formule

$$C^8H^9Az^3O^4.$$

§ 1579. Le peroxyde de plomb n'exerce aucune action sur une dissolution de créatine, même à la température de l'ébullition. Il n'en est pas de même, suivant M. Dessaignes, de l'oxyde rouge de mercure. Lorsqu'on fait bouillir une solution de créatine avec cet oxyde, il se réduit bientôt, et l'on obtient un alcali particulier auquel ce chimiste a donné le nom de *méthyluramine*, parce qu'on peut représenter sa composition par les éléments de la méthylamine et de l'acide oxalique avec soustraction d'eau. La formation de cette substance peut s'exprimer au moyen de l'équation

$$\underbrace{2(C^8H^9Az^3O^4)}_{\text{Créatine.}} + 10O = \underbrace{2C^4H^7Az^3}_{\text{Méthyluramine.}} + \underbrace{C^4H^2O^8}_{\text{Acide oxalique.}} + 4CO^2 + 2HO.$$

La méthyluramine est une substance très-caustique qui chasse à froid l'ammoniaque de ses sels. Elle forme avec les acides des sels

qui cristallisent avec facilité. Le chloroplatinate se sépare par l'évaporation de sa dissolution sous la forme de magnifiques rhomboèdres orangés.

CRÉATININE.

§ 1580. Nous avons vu précédemment que lorsqu'on traite la créatine par l'acide sulfurique, il y a production d'une matière particulière désignée sous le nom de *créatinine*, avec élimination de 2 molécules d'eau. Celle-ci s'obtient plus commodément en faisant bouillir la créatine avec de l'acide chlorhydrique concentré : il se produit ainsi du chlorhydrate de créatinine, qu'on décompose par un excès d'oxyde de plomb hydraté; on l'obtiendrait également en décomposant le sulfate par le carbonate de baryte.

Cette substance se rencontre en quantité très-minime dans l'urine de l'homme, du veau, du cheval et de quelques autres mammifères.

A l'état de pureté, la créatinine se présente sous la forme de cristaux qui sont beaucoup plus solubles dans l'eau et dans l'alcool que la créatine.

Cette substance précipite le sublimé corrosif en flocons blancs qui se transforment au bout de quelques instants en aiguilles incolores.

Elle donne avec le chlorure de zinc un précipité grenu, formé d'aiguilles groupées concentriquement, ainsi qu'il est facile de le reconnaître lorsqu'on l'examine à la loupe. Une dissolution d'azotate d'argent de concentration moyenne, à laquelle on ajoute une dissolution de créatinine, se prend en une bouillie d'aiguilles blanches composée de nitrate de créatinine et d'argent.

La composition de la créatinine est exprimée par la formule

$$C^8 H^7 Az^3 O^2.$$

Cette substance forme avec les acides des sels bien définis et parfaitement cristallisés.

La créatinine déplace l'ammoniaque de ses combinaisons salines et forme avec les sels de cuivre des composés bleus qui cristallisent très-bien. Elle forme dans la dissolution du sublimé corrosif un précipité blanc caillebotté qui se change en quelques minutes en aiguilles incolores.

Dans certaines circonstances qu'on n'a pas pu préciser encore bien nettement, la créatinine paraît régénérer la créatine.

SARCOSINE.

§ 1581. Ce produit prend naissance lorsqu'on fait bouillir une dissolution de créatine avec un grand excès de baryte caustique; de l'ammoniaque se dégage en abondance et bientôt la liqueur se trouble. En renouvelant de temps en temps les additions d'hydrate de baryte et d'eau et continuant l'action jusqu'à cessation de toute odeur ammoniacale, on obtient par la filtration un liquide limpide retenant en dissolution la sarcosine et l'excès de baryte. Le dépôt qui reste sur le filtre est du carbonate de baryte. Pour débarrasser la sarcosine de la baryte caustique, on fait passer à travers la dissolution un courant d'acide carbonique, et l'on porte à l'ébullition. La solution filtrée donne par l'évaporation un sirop qui ne tarde pas à se prendre en feuillets incolores et transparents.

On purifie cette matière en la transformant en une dissolution concentrée de sulfate qu'on maintient acide à dessein; de l'alcool ajouté au liquide sirupeux sépare le sulfate sous la forme d'une poudre blanche cristalline qu'on lave à l'alcool froid. Ce sulfate, dissous dans l'eau, est chauffé avec du carbonate de baryte en poudre fine jusqu'à cessation d'effervescence et jusqu'à ce que la réaction acide de la liqueur ait entièrement disparu. Celle-ci renferme l'alcaloïde qui par l'évaporation se sépare sous la forme de cristaux parfaitement définis.

Ces cristaux appartiennent au système rhombique; ils sont incolores, transparents et assez gros; ils sont très-solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et insolubles dans l'éther. Ils fondent un peu au-dessus de 100 degrés et se volatilisent sans résidu.

La sarcosine est isomère de la lactamide et de l'uréthane; son insolubilité dans l'alcool et dans l'éther la distingue de ces deux substances. Elle est également isomère de l'alanine. Elle forme avec les acides sulfurique, azotique, chlorhydrique, des sels définis et cristallisables.

La composition de la sarcosine est exprimée par la formule

$$C^6H^7AzO^4.$$

Outre la sarcosine et l'urée qui prennent naissance par le dé-

doublement de la créatine, on observe la formation d'une substance qui cristallise en longs prismes et présente une légère réaction acide. M. Liebig, qui n'a pu se procurer une quantité suffisante de ces cristaux pour pouvoir les soumettre à l'analyse, pense que ce pourrait bien être de l'uréthane.

ACIDE INOSIQUE.

§ 1582. Cet acide se rencontre dans les eaux mères de l'extrait de viande d'où la créatine s'est déposée. Il présente une réaction fort acide et possède une saveur agréable qui rappelle celle du bouillon. Évaporé en consistance de sirop, il ne fournit pas de cristaux, même lorsqu'on l'abandonne pendant plusieurs semaines à l'étuve. Traité par l'alcool, ce sirop se transforme en une matière pulvérulente, dure, à peine soluble dans ce véhicule. Il est insoluble dans l'éther.

L'acide inosique ne forme aucun précipité dans les eaux de chaux et de baryte; mais par l'évaporation on voit s'y former des paillettes nacrées d'inosate de baryte ou de chaux. Il trouble les sels de cuivre, dans lesquels il forme un précipité bleu-verdâtre, insoluble dans l'eau bouillante ainsi que dans l'acide acétique, mais fort soluble dans l'ammoniaque. Il précipite les sels d'argent en blanc; le précipité gélatineux présente l'aspect de l'alumine.

Les inosates, chauffés sur une lame de platine, se décomposent en répandant une odeur de viande rôtie.

La composition de l'acide inosique est représentée par la formule

$$C^{10}H^{8}Az^{2}O^{12}.$$

FIN DU TOME TROISIÈME ET DERNIER.



6e volume : *de l'Aimant et du Magnétisme terrestre, — l'Océan islandais, — Théorie physique des Vêtements, — XIII Articles sur l'Astronomie et la Météorologie.*

7e volume, *sous presse.*

BABINET, de l'Institut, et **HOUSEL,** professeur de Mathématiques. — **Calculs pratiques appliqués aux Sciences d'observation.** In-8, avec 75 figures dans le texte; 1857. 6 fr.

BARRESWIL et DAVANNE. — **Chimie Photographique,** contenant les éléments de Chimie expliqués par des exemples empruntés à la Photographie; les procédés de Photographie sur glace (collodion sec ou humide et albumine), sur papiers, sur plaques; la manière de préparer soi-même, d'essayer et d'employer tous les réactifs et d'utiliser les résidus, etc.; 2e édition, ornée de 31 figures dans le texte. In-8. 7 fr. 50 c.

BERTHELOT, professeur de Chimie organique à l'Ecole de Pharmacie. — **Chimie organique fondée sur la synthèse.** 2 forts volumes in-8 (1520 pages), tirés sur grand raisin; 1860. 20 fr.

BILLET, professeur de Physique à la Faculté des Sciences de Dijon. — **Traité d'Optique physique.** 2 forts vol. in-8 avec 14 pl. composées de 336 fig., 1858. 15 fr.

BIOT, membre de l'Académie des Sciences et de l'Académie Française. — **Traité élémentaire d'Astronomie physique,** 3e édition, corrigée et augmentée. 5 volumes in-8 avec 94 planches; 1857. 65 fr.

BOUSSINGAULT, membre de l'Institut. — **Agronomie, Chimie agricole et Physiologie,** tome Ier, 2e édition; in-8 avec 2 planches; 1860. 5 fr.

Dans ce volume l'Auteur a réuni ce qui est relatif à l'action des principes les plus actifs des engrais sur le développement des plantes, au sol fertile considéré dans ses effets sur la végétation.

Dans les volumes suivants, il exposera ses recherches sur la terre végétale, sur le terreau, et donnera la description des procédés du dosage de l'ammoniaque et des nitrates, les observations concernant le bétail et la production du lait, etc. (Le tome II est *sous presse.*)

CATALAN (E.), ancien élève de l'Ecole Polytechnique. — **Manuel des Candidats à l'Ecole Polytechnique.**

Tome Ier : **Algèbre, Trigonométrie, Géométrie analytique à deux dimensions.** In-18 avec 167 figures dans le texte; 1857. 5 fr.

Tome II : **Géométrie analytique à trois dimensions, Mécanique.** In-18, avec 139 figures dans le texte; 1858. 4 fr.

Chaque volume se vend séparément.

ÉBELMEN, ingénieur en chef au Corps impérial des Mines, professeur de Docimacie à l'École des Mines de Paris, administrateur de la Manufacture impériale de Porcelaine de Sèvres. — **Recueil de Travaux scientifiques**, revu et corrigé par M. *Salvétat*, chimiste à la Manufacture impériale de Sèvres, précédé d'une Notice sur M. *Ebelmen*, par M. *Chevreul*, membre de l'Institut. 1re partie, **Chimie.** — 2e partie, **Céramique.** — 3e partie, **Géologie.** — 4e partie, **Métallurgie.** 2 forts vol. in-8, avec 54 gravures dans le texte. 1855. 15 fr.

GOURNERIE (de la). — **Traité de Géométrie descriptive.** In-4, publié en *deux Parties* avec Atlas de plus de 100 planches; 1860. 20 fr.

Chaque *Partie* se vend séparément. 10 fr.

La première Partie, actuellement en vente, contient quatre chapitres qui sont consacrés, 1° à la ligne droite et au plan; 2° au cône, au cylindre et aux surfaces de révolution; 3° aux projections cotées; 4° aux perspectives axonométrique, monodymétrique, isométrique et cavalière. Les deux premiers livres contiennent tout ce qui est exigé pour l'admission à l'École Polytechnique.

La deuxième Partie contiendra les tracés relatifs à la détermination des ombres, la théorie de la courbure des surfaces dans ses parties utiles aux arts graphiques et les constructions qui concernent les surfaces réglées, hélicoïdales et topographiques.

JAMIN (M.-J.), ancien élève de l'École Normale, professeur de Physique à l'École Polytechnique. — **COURS DE PHYSIQUE DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE.**

Le Cours complet formera 3 vol. in-8 avec figures intercalées dans le texte, et planches sur acier.

Le Ier *volume*, contenant 568 pages, avec 270 figures intercalées dans le texte, une planche sur acier, *se vend séparément.* 12 fr.

Ce Ier volume, dont *l'Introduction dans les Écoles publiques est autorisée par décision du Ministre de l'Instruction publique et des Cultes en date du 22 Août* 1859, renferme la matière de l'enseignement des Lycées : les développements y sont étendus, mais élémentaires, et l'on n'y a fait usage que des connaissances mathématiques possédées par les candidats; il contient l'étude des propriétés générales des Solides, des Liquides et des Gaz, l'Électricité statique et le Magnétisme.

Les deux autres volumes répondent chacun aux deux années de l'École Polytechnique :

L'un, qui est le deuxième de l'ouvrage, comprendra la **CHALEUR** et l'**ACOUSTIQUE** (514 pages, 191 figures intercalées dans le texte, et 3 planches dont 2 sur acier.

L'autre, qui est le troisième, renfermera la théorie

des Piles, la Rhéométrie, les Propriétés des Courants, puis l'Etude géométrique et théorique de la Lumière.

Prix des volumes 2 et 3 (ENSEMBLE). 20 fr.

Le 2e volume a paru. — Le 3e volume est sous presse.

LAURENT (**Auguste**), membre correspondant de l'Institut. — **Méthode de Chimie**, précédée d'un *Avis au Lecteur*, par M. *J.-B. Biot*, membre de l'Institut. In-8, avec figures dans le texte; 1854. 8 fr.

LEROY (**C.-F.-A.**), ancien professeur à l'Ecole Polytechnique et à l'Ecole Normale supérieure. — **Traité de Stéréotomie, comprenant les Applications de la Géométrie descriptive à la Théorie des Ombres, la Perspective linéaire, la Gnomonique, la Coupe des Pierres et la Charpente.** 2me édition revue et annotée par M. *E. Martelet*, ancien élève de l'Ecole Polytechnique, professeur de Géometrie descriptive à l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures. In-4, avec atlas de 74 planches in-folio; 1857. 26 fr.

OGER (**F.**), professeur d'Histoire et de Géographie. — **Géographie physique, militaire, historique, politique, administrative et statistique de la France,** *rédigée conformément au Programme officiel*, à l'usage des Candidats à l'Ecole militaire de Saint-Cyr. 2e édition, revue, corrigée et augmentée de la **Géographie industrielle et commerciale**; volume in-8, avec ATLAS de 17 Cartes in-plano; 1860. 10 fr.

SAINTE-CLAIRE DEVILLE (**H.**), maître de conférences à l'Ecole Normale, etc. — **De l'Aluminium. Ses propriétés, sa fabrication et ses applications.** In-8, avec planches; 1859. 3 fr. 50 c.

SALVÉTAT (**A.**), chef des travaux chimiques à la manufacture impériale de Sèvres. — **Leçons de Céramique,** professées à l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures, ou **Technologie Céramique,** comprenant les **Notions de Chimie, de Technologie et de Pyrotechnie applicables à la fabrication, à la synthèse, à l'analyse, à la décoration des poteries.** 2 vol. in-18, avec 479 figures dans le texte. 12 fr.

SENARMONT (**DE**). — **Traité de Cristallographie,** traduit de l'anglais de *Miller*. In-8, avec 12 planches. 5 fr.

STURM, membre de l'Institut. — **Cours d'Analyse de l'Ecole Polytechnique.** 2 vol. in-8 avec figures dans le texte; 1857-1859. 12 fr.

Paris. — Imprimerie de MALLET-BACHELIER,
rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.





